(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063696
(43) 공개일자 2017년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/001 (2013.01)
H01L 51/0077 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7009660
(22) 출원일자(국제) 2014년12월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/079049
(87) 국제공개번호 WO 2016/050330
국제공개일자 2016년04월07일
(30) 우선권주장
102014114231.4 2014년09월30일 독일(DE)

(71) 출원인
오스람 오엘이디 게엠베하
독일 레겐스부르크 베르너베르크슈트라쎄 2 (우: 93049)
(72) 발명자
슈미트 귄터
독일 91334 헴호펜 랑에 슈트라쎄 13
말텐베르거 안나
독일 91359 로이텐바흐 암 쾨펠 21
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 15 항

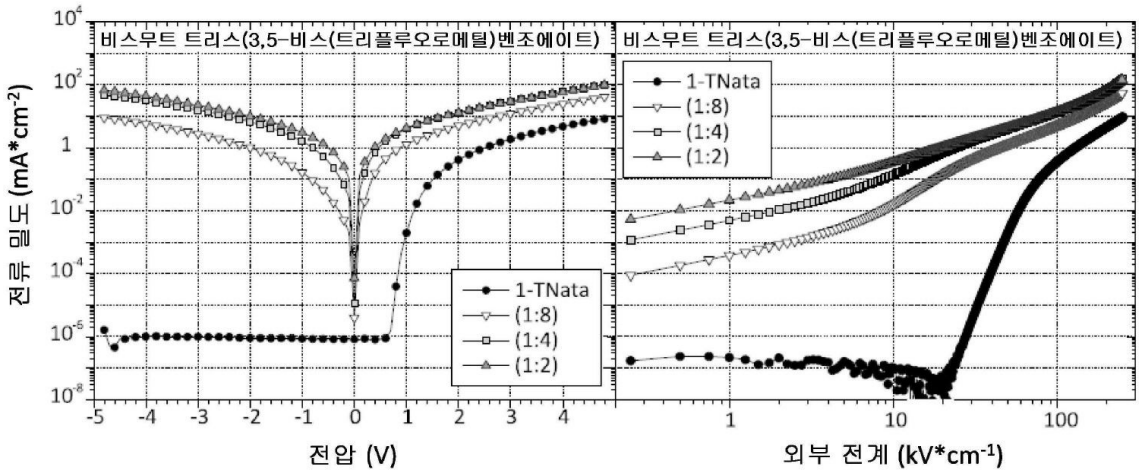
(54) 발명의 명칭 **유기 전자 소자의 제조 방법 및 유기 전자 소자**

(57) 요 약

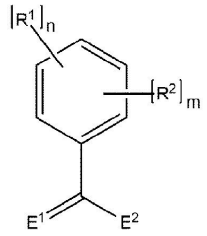
본 발명은, 유기 전자 소자의 제조 방법으로서, 상기 소자는 매트릭스를 갖는 하나 이상의 유기 전자층을 포함하고, 상기 매트릭스는 도펀트로서 금속 착물을 포함하며, 상기 금속 착물은 하나 이상의 금속 원자 M 및 금속 원자 M에 결합된 하나 이상의 리간드 L을 포함하고, 상기 리간드 L은 서로 독립적으로 하기 구조식을 가지며, 하나

(뒷면에 계속)

대 표 도



이상의 유기 전자층의 도펀트의 증착을, 증착원을 이용하여 기상 증착에 의해 수행하고, 상기 증착원은, 도펀트가 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌하도록 구성되는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법에 관한 것이다:



상기 구조식에서, E^1과 E^2는 서로 독립적으로 산소, 황, 셀레늄, NH 또는 NR'일 수 있고, 여기서 R'은 알킬 또는 아릴을 포함하는 군으로부터 선택되고 리간드 L의 치환된 벤젠환과 결합될 수 있으며; 치환기 R^1은 서로 독립적으로 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 지방족 탄화수소를 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 n은 1 내지 5이고; 치환기 R^2는 서로 독립적으로 -CN, 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 지방족 탄화수소, 아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 m은 0 내지 최대 5-n이다.

(52) CPC특허분류
H01L 51/0091 (2013.01)
H01L 51/0558 (2013.01)
H01L 51/4253 (2013.01)
H01L 51/506 (2013.01)

(72) 발명자
페쾨르 세바스티앙
프랑스 62136 라 꾸뛰르 루트 데스테이어 1907

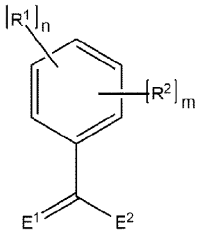
레겐스부르거 슈테판
독일 92318 노이마르크트 브룬라이트슈트라쎄 4

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기 전자 소자의 제조 방법으로서, 상기 소자는 매트릭스를 갖는 하나 이상의 유기 전자층을 포함하고, 상기 매트릭스는 도펀트로서 금속 착물을 포함하며, 상기 금속 착물은 하나 이상의 금속 원자 M 및 금속 원자 M에 결합된 하나 이상의 리간드 L을 포함하고, 상기 리간드 L은 서로 독립적으로 하기 구조식을 가지며, 하나 이상의 유기 전자층의 도펀트의 증착을, 증착원을 이용하여 기상 증착에 의해 수행하고, 상기 증착원은, 도펀트가 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌하도록 구성되는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법:



상기 구조식에서, E^1과 E^2는 서로 독립적으로 산소, 황, 셀레늄, NH 또는 NR'일 수 있고, 여기서 R'은 알킬 또는 아릴을 포함하는 군으로부터 선택되고 리간드 L의 치환된 벤젠환에 결합될 수 있으며;

치환기 R^1은 서로 독립적으로 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 지방족 탄화수소를 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 n은 1 내지 5이고;

치환기 R^2는 서로 독립적으로 -CN, 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 지방족 탄화수소, 아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 m은 0 내지 최대 5-n이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 기상 증착을 선형 증착원을 이용하여 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 착물의 금속 M은 주기율표의 13 내지 15족의 주족 금속과 금속 Cu, Cr, Mo, Rh 및 Ru를 포함하는 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 착물의 금속 M은 Bi 또는 Cu인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 치환기 R^1 중 적어도 하나는 $-CF_3$ 기인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 리간드 L은 정확히 2개의 치환기 R^1을 가지고, 상기 치환기는 각각 $-CF_3$ 기를 형성하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 리간드 L은 정확히 2개의 치환기 R^1을 가지고, 상기 치환기는 각각 $-CF_3$ 기를 형성하고 리간드 L의 벤젠환의 3,5-위치에 배치되는 것인 제조 방법.

청구항 8

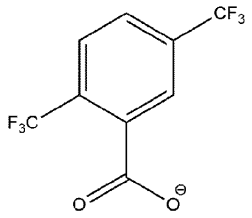
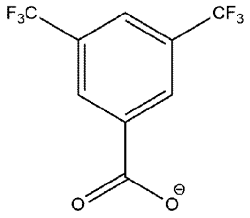
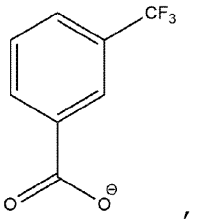
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 치환기 R^2는 서로 독립적으로 메틸-, 에틸-, n-프로필-, 이소-프로필-, n-부틸-, 이소-부틸-, tert-부틸- 및 치환 또는 비치환 페닐-을 포함하는 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.

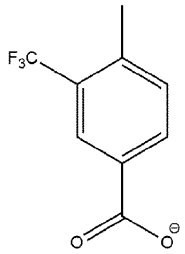
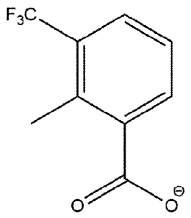
청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, E^1 및 E^2가 둘 다 산소인 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 리간드 L은 독립적으로

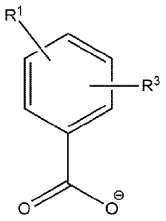

,

,

,


및


을 포함하는 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 착물은 비스무트 착물이고, L은 하기 일반 구조식을 가질 수 있으며,



상기 구조식에서, 치환기 R^1은 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 지방족 탄화수소를 포함하는 군으로부터 선택되고,

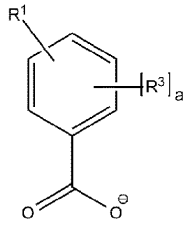
치환기 R^3은 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 또는 비플루오르화 지방족 탄화수소, 아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 착물은, 금속 착물의 승화 온도보다 10 K(Kelvin) 초과, 특히 40 K 넘게, 가장 바람직하게는 70 K 넘게 높은 분해 온도를 갖는 것인 방법.

청구항 13

하나 이상의 유기 전자층을 포함하는 유기 전자 소자로서, 상기 유기 전자층은 매트릭스를 포함하고, 상기 매트릭스는 도펀트로서 비스무트 착물을 포함하며, 상기 비스무트 착물은 비스무트 원자에 결합된 하나 이상의 리간드 L을 포함하고, 상기 리간드 L은 서로 독립적으로 하기 일반 구조식을 가질 수 있는 것인 유기 전자 소자:

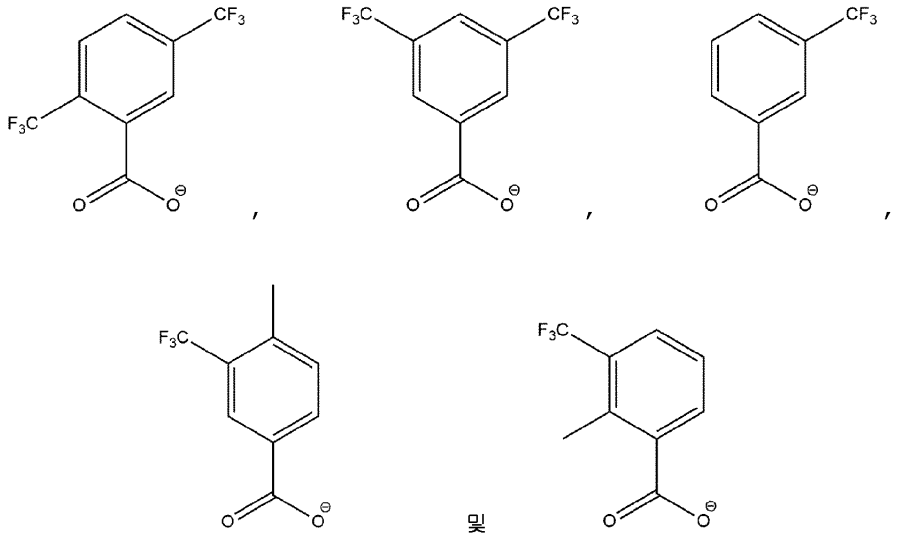


상기 구조식에서, 치환기 R^1은 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 지방족 탄화수소를 포함하는 군으로부터 선택되고,

치환기 R^3은 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 또는 비플루오르화 지방족 탄화수소, 아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 a는 0 또는 1일 수 있다.

청구항 14

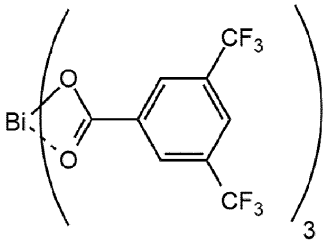
제13항에 있어서, L은 독립적으로



을 포함하는 군으로부터 선택되는 것인 유기 전자 소자.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 비스무트 착물은 하기 착물:



인 유기 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 기상 증착에 의해 유기 전자층이 얻어지는 것인 유기 전자 소자의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 유기 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 전자장치는 광을 전류로 및 반대로 변환하기 위한 유기 매트릭스 물질의 이용 및 유기 반도체 물질을 이용한 전기 소자의 구성과 관련된다. 전술한 범주의 예들은 도 1에 개략적으로 도시된 바와 같이, 예컨대 광을 전기 신호 또는 전류로 변환하는 광검출기 및 유기 태양 전지이고, 유기 전자 물질을 이용해서 광을 형성할 수 있는 유기 발광 다이오드(OLED)이다(도 2 참조). 제2 기술 분야에 예를 들어, 도 3에 개략적으로 도시된 바와 같이, 도핑이 전극과 반도체 물질 사이의 접촉 저항을 감소시키는 전계효과 트랜지스터 또는 바이폴러 트랜지스터가 포함된다.

[0003] 모든 적용예들은 공통적으로, 필수적인 기능 소자로서 전기 수송층을 포함하고, 상기 전기 수송층은 그 조성에 따라 상이한 전도 메커니즘을 포함한다. 일반적으로 유기 물질의 진성 p형(정공) 또는 n형(전자) 전도성으로 구별된다. 이러한 유기 물질 종류들의 전하 수송은 일반적으로 충분하지 않기 때문에, 상기 유기 물질 종류들은 층의 전하 수송 특성을 개선하는 추가 화합물들과 혼합된다. 일반적으로 이는 금속성 또는 다른 유기 화합물로 도핑에 의해 이루어진다. 전도성의 확실한 개선을 달성하기 위한 방법은 금속 착물의 첨가이다.

[0004] 예를 들어 본 발명의 발명자에 의해 이미 WO 2013/182389 A2 및 WO 2011/033023 A1에 유기 전자 소자를 위한 p형 도펀트로서 비스무트 및 구리 착물의 이용이 기술되었다.

[0005] p형 도펀트로서 각각의 금속 착물과 함께 매트릭스 물질을 포함하는 전술한 소자들의 유기층이, 예를 용매 공정에 의해, 즉 예를 들어 습식 공정 기술에 의해 얻어졌다. 또한, 전술한 특허 공보에서 유기층은 점증착원(point source)을 이용한 기상 증착에 의해서도 형성되었다.

[0006] 습식 공정 기술의 예들은 특히 잉크젯, 그래비어 프린팅 및 오프셋 프린팅과 같은 프린팅 기술이다. 또한, 스핀 및 슬롯 코팅도 일반적인 용매 공정이다.

[0007] 진공 공정에 의한 유기 전자 소자들의 층의 형성은 그와 달리 승화에 의해, 즉 열 증발에 의해 이루어진다. 여기에서 유기층은 기판 위에 또는 기존의 층 위에 기상으로부터 증착된다.

[0008] 현재 가장 효율적인 유기 소자들은 전술한 공정에 의해 제조되며, 상기 소자들은 그동안에 파일럿 생산에 의해서도 판매되고 있다. 유기 전자 소자들의 효율은 특히, 소자들이 매우 많은 개별 층로 구성됨으로써 달성된다. 각각의 층은 소자 내 위치와 관련한 특수한 물리적 전기 기능을 갖는다.

[0009] 기상으로부터의 증착에 의한 유기층의 제조 시, 매트릭스 물질과 도펀트는 예를 들어 바람직하게 다양한 증착원으로부터 동시 증발에 의해 기판 또는 기존의 층 위에 증착된다.

[0010] 이를 위해 일반적으로 점증착원이 이용된다. 예를 들어 본 발명의 발명자에 의해 WO 2011/033023 A1 및 WO 2013/182389 A2에서 도핑된 유기층의 기상 증착은 각각 점증착원을 이용해서 이루어졌다.

[0011] 점증착원으로부터 증착 시, 증착되는 물질은 진공 상태의 도가니에서 증발된다. 물질의 증발 후에 분자들은 진공에서(10^{-5} 내지 10 $mbar^{-6}$) 높은 평균 자유 행로로 인해 충돌 없이 기판에 도달한다. 즉, 분해되지 않고 기판 위에 증착될 수 있도록 하기 위해, 물질은 승화 온도를 약간만 초과해도 열적으로 안정적이어야 한다.

[0012] 2가지의 기술, 습식 공정 기술 및 점증착원에 의해 이루어지는 기상 증착은 비교적 안전한 기술이다. 따라서, 상기 기술들은 다수의 다양한 금속 착물에 이용될 수 있다.

[0013] 점증착원을 이용한 기상 증착 및 습식 공정 기술이 산업적 조건에서도 유기 전자 소자들의 제조를 가능하게 하더라도, 전술한 기술들은 특히 면적이 넓은 기판의 코팅에 제한적으로만 적합하다.

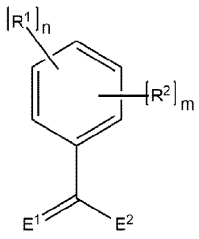
발명의 내용

[0014] 본 발명의 과제는 유기 전자 소자를 제조하기 위한 다른 방법, 특히 면적이 넓은 기판의 코팅에도 적합한 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 상기 과제는 청구항 제1항에 따른 방법에 의해 해결된다.

[0016] 따라서, 유기 전자 소자의 제조 방법이 제안되고, 상기 소자는 하나 이상의 유기 전자층을 포함한다. 유기 전자

층은 또한 매트릭스를 포함하고, 상기 매트릭스는 도펀트로서 금속 착물을 포함한다. 예를 들어 전술한 도펀트는 p형 도펀트일 수 있다. 전술한 금속 착물은 하나 이상의 금속 원자 M 및 금속 원자 M에 결합된 하나 이상의 리간드 L을 포함하고, 여기서 리간드 L은 서로 독립적으로 하기 일반 구조식을 갖는다:

[0017] 

[0018] 상기 구조식에서, E^1과 E^2는 서로 독립적으로 산소, 황, 셀레늄, NH 또는 NR'이고, 여기서 R'은 알킬 또는 아릴을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있고 리간드 L의 치환된 벤젠환에 결합될 수 있다.

[0019] 치환기 R^1은 서로 독립적으로 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 지방족 탄화수소를 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 n은 1 내지 5이다. 즉, 예를 들어 1 내지 5개의 치환기 R^1이 존재할 수 있고, 상기 치환기는 각각 서로 독립적으로 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 지방족 탄화수소를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있는 것이 가능하다. 여기서 즉, 예를 들어 다수의 동일한 및 다수의 상이한 치환기 R^1이 존재할 수 있다.

[0020] 치환기 R^2는 서로 독립적으로, -CN, 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 지방족 탄화수소, 아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 m은 0 내지 최대 5-n이다. 즉, 예를 들어, 하나 이상의 치환기 R^2가 존재하고, 상기 치환기는 서로 독립적으로, -CN, 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 지방족 탄화수소, 아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이 가능하다. 그러나 예를 들어, 리간드 L은 치환기 R^2를 포함하지 않는 것도 가능하다.

[0021] 리간드 L은 요컨대 항상 적어도 하나의 치환기 R^1을 포함하는 한편, 반드시 치환기 R^2를 포함해야 하는 것은 아니다.

[0022] 리간드 L의 벤젠환의 모든 비치환 위치들은 수소 또는 중수소가 차지한다.

[0023] 금속 M은 예를 들어 주족 금속 또는 전이 금속일 수 있다.

[0024] 하나 이상의 유기 전자층의 도펀트의 증착은 기상 증착을 위한 증착원에 의해 수행되고, 여기서 증착원은, 도펀트가 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌하도록 구성된다.

[0025] 본 발명에서 사용되는 증착원과 달리, 점증착원의 경우에 도펀트가 증발되는 증착원의 영역, 증착원의 배출 개구 및 도펀트가 증착되는 기판은 모두 직선 라인으로 배치되므로, 도펀트는 기판에 직접 액세스하고 증착원의 벽과 충돌이 방지될 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 증착원의 경우에, 도펀트가 증발되는 증착원의 영역, 증착원의 배출 개구 및 기판은 직선 라인으로 배치되지 않는다. 증착원은 오히려, 도펀트가 증착원의 영역에서 증발된 후에, 도펀트가 증착원을 벗어나서 기판에 도달하기 전에, 도펀트는 추가로 증착원 내에서 편향되는 것을 특징으로 한다.

[0027] 예를 들어 도펀트는 증착원의 다수의 벽과 충돌한다. 예를 들어 도펀트를 포함하는 가스 흐름은 대략 튜브 형태로 증착원의 영역 위로 안내될 수 있고, 여기서 도펀트는 증착원의 벽과 여러 번 충돌한다. 예를 들어 증착원의 벽이 가열될 수 있고, 따라서 상기 벽은 적어도 도펀트의 승화 온도만큼 높은 온도를 갖는다.

[0028] 이러한 증착원은 기상 증착을 위한 종래의 증착원과 달리, 가스 흐름의 개선된 안내를 가능하게 하는 장점을 제공한다. 이는 특히 면적이 넓은 코팅할 기판에서의 기상 증착을 위해 바람직할 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 방법에서 도펀트는 예를 들어, 상기 도펀트가 증착원을 벗어나기 전에, 분해되지 않고 증착원의 벽과 수천 번 충돌할 수 있다.

[0030] 많은 증착원에서 증착되는 도펀트는, 예를 들어 갭 또는 다수의 홀 형태의 배출 개구를 통해 자유 진공 내로 유

입될 때까지, 증착원의 벽과 수천 번 충돌을 겪는다. 증착원의 벽 상의 재료 증착을 막기 위해서는, 상기 벽은 일반적으로 증착되는 도펀트의 실제 승화점보다 20 내지 80 K(Kelvin) 높거나 훨씬 더 높은 온도로 가열된다. 도펀트는 기상으로 증착 시 이러한 온도를 견딜 수 있고, 분해되지 않는다.

[0031] 본 발명의 발명자는, 유기층에서 도펀트로서 사용되며, 예컨대 습식 공정 기술에 의한 또는 점증착원을 이용한 기상 증착에 의한 처리를 위해 충분히 안정적인 종래의 금속 착물은 그러나 증착원을 이용해서 증착될 수 있도록 하기 위해 충분히 안정적이지 않고, 여기서 도펀트는 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌한다는 사실을 밝혀내었다.

[0032] 예를 들어 본 방법의 발명자는, WO 2013/182389 A2 및 WO 2011/033023 A1의 p형 도펀트가 일반적으로 용매 공정에 의해 및 점증착원으로부터 기상 증착에 의해 적절한 매트릭스 물질과 함께 유기층의 형태로 증착될 수 있지만, 상기 간행물에 언급된 다수의 화합물들은 도펀트가 증착원의 벽과 충돌하는 증착원에 의한 증착을 위해 충분히 온도 안정적이지 않은 것을 파악하였다. 예를 들어 본 발명의 발명자는, 예컨대 구리 또는 비스무트의 금속 착물들이, R^1 형태의 치환기를 포함하지 않는 경우에, 증착을 위해 충분히 안정적이지 않다는 사실을 파악하였다. 예를 들어 플루오르화 벤젠환을 포함하지만 R^1 형태의 치환기를 포함하지 않는 벤조산 유도체들은 본 발명에 따른 방법에서 사용을 위해 충분히 안정적이지 않다.

[0033] 본 발명의 발명자는, 청구항 제1항에 따른 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 금속 착물들은 놀랍게도 충분한 열 안정성을 가지므로, 증착원에 의해 증발되어 증착될 수 있고, 여기서 증착원은, 도펀트가 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌하도록 구성되는 것을 파악하였다.

[0034] 즉 발명자는 특히, 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 지방족 탄화수소인 적어도 하나의 치환기 R^1의 도입에 의해 전체 착물의 열 안정성의 확실한 개선이 달성될 수 있고, 이로써 청구항 제1항에 따른 증착원에 의한 증착이 비로소 가능해지는 것을 밝혀내었다.

[0035] 동시에 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 금속 착물들은 높은 온도 안정성 과 함께 동시에 충분히 우수한 도핑 농도를 특징으로 한다.

[0036] 본 발명에 따른 방법으로 형성된 유기 전자 소자의 층은 또한 가시 범위에서 높은 광학적 투과성을 특징으로 한다.

[0037] 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 금속 착물들은 종래의 금속 착물들과 유사한 가격으로 구매할 수 있고, 또한 큰 기술적 복잡성 없이 제조 가능하다.

[0038] 도펀트가 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌하는 증착원의 사용은 또한 유기 전자 소자들의 그렇게 복잡하지 않고 시간을 절약하는 저렴한 제조를 가능하게 한다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 산업적 기준에서 적용에 특히 적합하다. 특히 면적이 넓은 기판의 코팅을 위해 예를 들어 점증착원을 사용하는 종래의 방법보다 본 발명에 따른 방법이 훨씬 더 적합하다. 요컨대 본 발명에 따른 방법은 넓은 면적의 코팅 방법이다.

[0039] 이하에서, 몇 가지 용어 정의를 간단히 언급한다:

[0040] 본 발명과 관련해서 용어 "유기 전자 소자"는 일반적으로 특히 유기 트랜지스터, 유기 발광 다이오드, 발광 전기화학 셀, 유기 태양 전지, 포토다이오드 및 유기 광전지를 의미하고 및/또는 포함한다.

[0041] 본 발명과 관련해서 용어 "p형 도펀트"는 특히 루이스 산도(Lewis acidity)를 갖고 및/또는 매트릭스 물질을 포함하는 착물을 형성할 수 있는 물질을 포함하거나 의미하고, 상기 착물에서 상기 물질은(외형적으로만이라도) 루이스 아지드화물(lewis azide)을 유도한다.

[0042] 이하에서, 본 발명에 따른 방법의 일련의 바람직한 실시형태들에 관해 기재한다:

[0043] 특히 바람직한 실시형태에 따라, 본 발명에 따른 방법에서 기상 증착 시 선형 증착원이 이용된다.

[0044] 선형 증착원에서, 대략 홀 열의 형태의 배출 개구로서의 갭을 통해 기상으로 증착이 이루어진다. 여기서 분자는 갭 또는 다수의 홀을 통해서만 자유 진공 내로 유입될 때까지, 대부분 증착원의 벽과 대개 수천 번 충돌을 겪는다. 선형 증착원의 벽 상의 재료 증착을 막기 위해서는, 상기 선형 증착원은 실제 승화점보다 20 내지 80 K 높은 온도로 가열된다. 더 높은 온도로 가열하는 것도 가능하다.

[0045] 종래의 도펀트들은 증착원의 벽과 충돌 시 대부분 분해된다. 예를 들어 발명자는, WO 2013/182389 A2 및 WO

2011/033023 A1의 금속 착물들의 대부분은, 점증착원을 이용한 증착을 위해 충분히 안정적이지만, 실험에서 입증된 바와 같이 착물이 증착원의 벽과 충돌에 방치되는 선형 증착원에 의해 증착될 수 없는 것을 파악하였다.

[0046] Schmid 등의 문헌[Fluorinated Copper(I) Carboxylates as Advanced Tunable p-Dopants for Organic Light-Emitting Diodes"(Advanced Materials 2014, 제26판, 6, 878-885]에 기술된 화합물들도 p형 도펀트이다. 본 발명의 발명자에 의해 거기에 기술된 화합물들은 분해되지 않고 점증착원에서 증착되고 특성화될 수 있었지만, 선형 증착원으로 이동은 불가능했다.

[0047] 바람직한 실시형태에 따라 본 발명에 따른 방법에서 루이스 산인 전술한 유형의 금속 착물이 사용되고, 즉 상기 금속 착물은 전자쌍 수용체로서 작용한다. 이는 매트릭스 물질과 상호 작용을 위해 특히 바람직한 것으로 밝혀졌다.

[0048] 본 발명의 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물은 동일한 다수의 리간드 L를 갖는다. 이러한 착물들은 상이한 리간드 L를 갖는 금속 착물보다 대부분 더 간단하게 제조될 수 있다.

[0049] 본 발명의 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물은 적어도 2개의 상이한 리간드 L를 포함한다. 이러한 착물들도 증착원의 적어도 하나의 벽과 도펀트가 충돌하도록 구성된 증착원에서 증착될 수 있다.

[0050] 본 발명의 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물들은 리간드 L 외에도 L과 다른 화학식의 다른 리간드를 더 포함한다. 이러한 착물들도 높은 열 안정성을 특징으로 한다.

[0051] 본 발명의 다른 개선예에 따라 본 발명에 따른 방법에서 적어도 하나의 개방된 또는 부분적으로 액세스 가능한 배위 위치를 갖는 금속 착물이 사용된다. 이는 또한 매트릭스 물질과 상호 작용을 위해 특히 바람직한 것으로 밝혀졌다.

[0052] 본 발명의 바람직한 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물의 금속 M은 주족 금속 및 전이 금속의 군으로부터 선택된다. 특히 금속 M은 주기율표의 13 내지 15족의 주족 금속 및 금속 Cu, Cr, Mo, Rh 및 Ru일 수 있다.

[0053] 상기 착물들은 유기 전자 소자들의 유기층 내에서 p형 도펀트로서 효과적으로 사용되었다. 상기 도펀트의 루이스-산도에 따라 전술한 금속의 착물들로 우수한 p형 도펀트 효과가 달성된다. 또한, 전술한 금속 착물들은 간단하게 제조될 수 있고, 복잡한 제조 방법을 필요로 하지 않는다. 유기층의 전도성은 또한 간단하게 전술한 금속의 도펀트의 농도에 의해 관련 요구 조건에 맞게 조정될 수 있다.

[0054] 본 발명의 다른 개선예는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물의 금속 M은 비스무트 또는 구리이다. 예를 들어 산화 상태 III 또는 V의 비스무트를 포함하는 금속 착물일 수 있다. 또한, 산화 상태 III의 비스무트 착물이 특히 바람직하다. 예를 들어 금속 착물은 구리(I) 또는 구리(II) 착물일 수 있다. 또한, 산화 상태 I의 구리 착물들이 특히 바람직하다.

[0055] 구리 및 비스무트의 금속 착물들은, 간단하게 제조될 수 있는 특히 효율적인 p형 도펀트로서 효과적으로 사용되었다. 예를 들어, 전술한 도펀트를 갖는 정공 수송층을 포함하는 유기 전자 소자들은 특히 우수한 전도성을 특징으로 한다. 또한, 상응하는 착물들은 특히 열적으로 안정하다.

[0056] 특히 바람직한 실시형태에서, 치환기 R^1은 적어도 2중 플루오르화 치환기이고, 즉, R^1은 적어도 2개의 불소 원자를 포함한다. 치환기 R^1이 퍼플루오르화(perfluorinated) 치환기이면, 더 바람직하다. 플루오르화 정도가 높을수록, 금속 착물에 대한 치환기의 안정화 효과는 더 커진다.

[0057] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물 내 리간드 L의 치환기 R^1 중 적어도 하나의 치환기는 $-CF_3$ 기이다.

[0058] 본 발명의 발명자는, 상기와 같은 종류의 금속 착물을 포함하는 본 발명에 따른 방법은, 이러한 금속 착물이 특히 높은 열 안정성을 갖고 따라서 증착원의 적어도 하나의 벽과 금속 착물이 충돌하는 증착원에서 사용 시에도 분해되지 않기 때문에 바람직하다는 것을 파악하였다.

[0059] 발명자는, 리간드 L의 치환기 R^1로서 $-CF_3$ 기의 전자적 및 입체화학적 특성은 특히 안정한 금속 착물을 유도하는

것을 파악하였다. 특히 매우 높은 열 안정성이 가능해지고, 따라서 리간드 L의 치환기 R^1로서 $-CF_3$ 기를 포함하는 금속 착물들은 승화점보다 훨씬 높은 온도에서야 분해된다.

[0060] 또한 $-CF_3$ 기는 금속 착물의 더 높은 루이스 산도를 촉진하고, 특히 우수한 도펀트 농도를 유도하고, 이는 제조된 유기 전자 소자의 유기층 내의 전도성을 촉진한다.

[0061] 또한 $-CF_3$ 치환기를 포함하는 리간드는 다른 플루오르화 지방족 탄화수소와 달리 리간드 L의 제조를 위한 출발 물질에서 널리 확산되므로, 치환기 R^1이 $-CF_3$ 기인 리간드는 다른 치환기 R^1을 포함하는 리간드보다 대부분 더 쉽게 액세스할 수 있고 더 저렴하다.

[0062] 본 발명의 다른 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 상기 리간드 L은 정확히 2개의 치환기 R^1을 포함하고, 상기 치환기는 각각 $-CF_3$ 기를 형성한다.

[0063] 본 발명의 발명자는, 놀랍게도 예를 들어 하나의 $-CF_3$ 기만을 사용하는 것과 달리 2개의 $-CF_3$ 기의 사용에 의해 금속 착물의 온도 안정성의 추가 개선이 달성될 수 있는 것을 파악하였다. 이는 증착원의 벽들 중 적어도 하나의 벽과 도펀트, 즉 도펀트의 충돌이 이루어지는 증착원을 이용해서 도펀트로서 전술한 금속 착물을 포함하는 유기층의 적층 시 특히 우수한 결과가 얻어진다.

[0064] 본 발명의 다른 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 리간드 L은 정확히 2개의 치환기 R^1을 포함하고, 상기 치환기는 각각 $-CF_3$ 기를 형성하고, 리간드 L의 벤젠환에서 3,5-위치에 배치된다.

[0065] 본 발명의 발명자는, 전술한 연결성의 리간드 L를 포함하는 착물은 특히 높은 열 안정성을 가능하게 하는 것을 파악하였다. 발명자는, 벤젠환에서 3,5-위치에 있는 기의 입체화학적 요구에 의해 금속 착물의 특히 우수한 안정화를 가능하게 하는 것을 밝혀내었다.

[0066] 본 발명의 다른 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 치환기 R^2는 서로 독립적으로, -CN, 메틸-, 에틸-, n-프로필, 이소-프로필-, n-부틸-, 이소-부틸-, tert-부틸- 및 치환 또는 비치환 페닐-을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0067] 본 발명의 발명자는, 도펀트가 증착원의 벽들 중 적어도 하나의 벽과 충돌하는 증착원에 의한 이러한 착물의 증발은 착물의 분해 없이 가능한 것을 파악하였다. 즉 리간드 L을 포함하는 착물도 선형 증착원에서 사용될 수 있고, 상기 선형 증착원에서 모든 치환기가 플루오르화 탄화수소인 것은 아니다.

[0068] 본 발명의 다른 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 상기 방법에서 금속 착물의 리간드 L은 치환기 R^2을 포함하지 않고, 즉 m은 0이다.

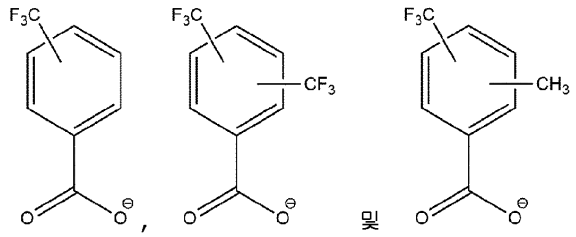
[0069] 비플루오르화 탄화수소 치환기는 플루오르화 탄화수소 치환기보다 높은 반응성을 갖기 때문에, 치환기 R^2의 생략은 증착원의 벽들 중 적어도 하나의 벽과 금속 착물의 충돌이 이루어지는 증착원에 의한 기상으로 개선된 증착 가능성 및 안정성의 추가 개선으로 이어진다.

[0070] 본 발명의 다른 바람직한 개선예에서, 금속 착물은 정확히 2개의 치환기 R^1 또는 더 많은 치환기 R^1을 포함한다. 2개 이상의 치환기 R^1은 외부에 대한 착물의 특히 우수한 차단을 가능하게 하고, 따라서 금속 착물의 특히 우수한 안정화를 허용한다.

[0071] 본 발명의 다른 개선예는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물의 리간드 L의 E^1 및 E^2는 산소이다. 이러한 경우에 리간드 L은 플루오르화 탄화수소로 치환된 벤조에이트의 유도체이다.

[0072] 본 발명의 발명자는, 이러한 금속 착물은 간단하게 제조될 수 있고, 우수한 도펀트 농도의 금속 착물이 형성되고, 열 안정성에 대한 특히 까다로운 요구를 충족하기 때문에, 증착원의 벽들 중 적어도 하나의 벽과 도펀트가 충돌하는 증착원에 의한 증착을 이용해서 유기 전자 소자를 제조하기 위해 이러한 금속 착물이 특히 적합한 것을 파악하였다. 특히 벤조산의 유도체들은 흔히 시중에서 구매 가능하거나 높은 기술적 복잡성 없이 제조될 수 있다.

[0073] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물의 리간드 L은 서로 독립적으로,

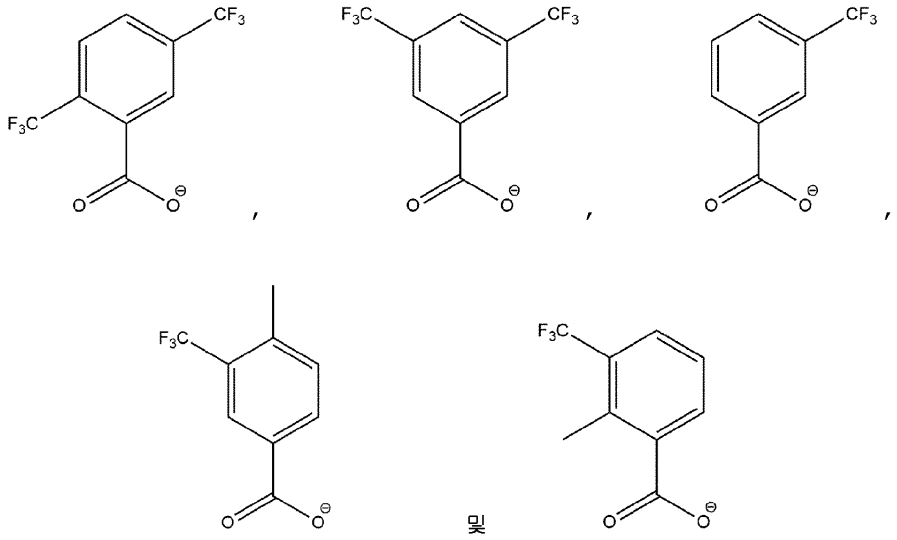
[0074] 

[0075] 을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0076] 다수의 리간드 L이 존재하는 경우 금속 착물의 모든 리간드 L은 서로 독립적으로 선택될 수 있다. 예를 들어 금속 착물 내에 전술한 다수의 상이한 리간드 L가 존재할 수 있거나 모든 리간드 L은 동일할 수도 있다.

[0077] 본 발명의 발명자는, 상기 군의 리간드 L을 포함하는 금속 착물이 특히 우수한 내열성을 갖고 또한 특히 우수한 도펀트 특성을 갖는다는 것을 밝혀내었다. 놀랍게도, 상기 금속 착물은 증착원의 적어도 하나의 벽과 금속 착물이 충돌하지만 증착원에서 분해되지 않는 증착원에 의한 증착을 위해 특히 적합한 것이 밝혀졌다.

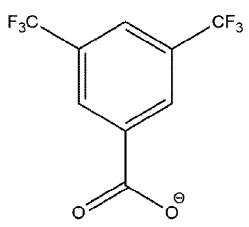
[0078] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물의 리간드 L은 서로 독립적으로,

[0079] 

[0080] 을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0081] 리간드 L의 전술한 예들은 합리적인 가격으로 시중에서 구매할 수 있고 따라서 자가 생산으로 제조되지 않아도 된다. 따라서, 상기 예들은 특히 산업적 기준에서 적용에 적합하다.

[0082] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물의 리간드 L은

[0083]  이다.

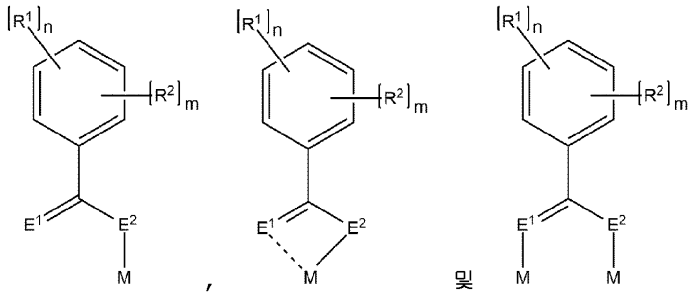
[0084] 3,5-위치에 2개의 $-CF_3$ 치환기를 포함하는 벤조산의 유도체를 사용함으로써, 승화 온도를 훨씬 초과하여서도 열안정성을 갖는 금속 착물이 얻어진다. 이러한 착물은 증착원의 벽들 중 적어도 하나의 벽과 충돌하는 증착원, 예를 들어 선형 증착원에 의한 증착을 포함하는 방법에 특히 적합하다. 또한, 우수한 전기적 특성을 갖는 유기 전자 소자가 형성된다.

[0085] 본 발명에 따른 방법의 다른 실시형태에서, 사용된 금속 착물은 단핵 금속 착물, 즉 하나의 중심 원자만을 갖는 금속 착물이다.

[0086] 본 발명에 따른 방법의 이와 다른 실시형태에서 다핵 금속 착물이 사용된다. 이로 인해 주로 복수의 루이스 산 점의 이용 가능성에 의해 증착될 유기층의 전도성이 더 양호하게 조절될 수 있다.

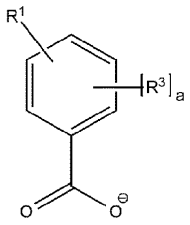
[0087] 본 발명의 다른 실시형태는 호모렙틱(homoleptic) 금속 착물만이 사용되는 본 발명에 따른 방법에 관한 것이다. 이러한 착물은 대개 그렇게 복잡하지 않게 제조될 수 있는데, 그 이유는 상기 착물은 리간드 L의 화학식과 유사한 리간드만을 포함하기 때문이다. 따라서 전체 착물의 안정성을 잠재적으로 감소시킬 수 있는 다른 리간드는 도입될 수 없다.

[0088] 본 발명의 다른 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 리간드 L은 서로 독립적으로 하기 배위 유형들 중 하나의 유형에 의해 금속 원자 M에 결합된다:

[0089] 

[0090] 발명자의 실험적 발견은, 금속 원자 M에 대한 결합이 다양할 수 있음을 입증한다. 온도 안정성의 증가를 구현하기 위해, 리간드는 한 자리로, 두 자리로 또는 가교 결합될 수 있다.

[0091] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물은 비스무트 착물이고, 리간드 L은 서로 독립적으로 하기 일반적 구조식을 가질 수 있다:

[0092] 

[0093] 여기서, 치환기 R^1은 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 지방족 탄화수소를 포함하는 군으로부터 선택되고,

[0094] 치환기 R^3는 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 또는 비플루오르화 지방족 탄화수소, 아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 a는 0 또는 1일 수 있다.

[0095] 본 발명의 발명자는, 전술한 리간드를 갖는 비스무트 착물이 특히 높은 내열성을 갖는 것을 파악하였다. 따라서 전술한 착물은 증착원의 벽들 중 적어도 하나의 벽과 충돌이 이루어지는 증착원에 의해 특히 양호하게 증착될 수 있고, 따라서 상기 방법은 특히 낮은 기술적 복잡성으로 유기 전자 소자들의 생산을 가능하게 하여 특히 저렴하다.

[0096] 본 발명의 다른 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 금속 착물은, 금속 착물의 승화 온도보다 10 K 초과, 또한 20 K 초과, 특히 40 K 초과 더 높은 분해 온도를 갖는다. 금속 착물의 승화 온도보다 70 K 넘게 더 높은 분해 온도가 가장 바람직하다.

[0097] 분해 온도가 금속 착물의 승화 온도를 훨씬 초과할수록, 금속 착물은 증착원의 벽과의 충돌에 대해 더 안정적이다.

[0098] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 예를 들어 금속 착물과 함께 동시 증발에 의해 증착되는 유기 전자층의 매트릭스 물질은, 예를 들어 정공 수송층에서 사용될 수 있는 하나 이상의 하기 물질로 이루어지거나 포함하는 군으로부터 선택된다:

[0099] NPB(N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘),

[0100] β-NPB N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘),

[0101] TPD(N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘),

[0102] 스피로 TPD(N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘),

[0103] 스피로-NPB(N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-스피로),

[0104] DMFL-TPD N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸-플루오렌),

[0105] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-2,2-디메틸벤지딘,

[0106] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로플루오렌,

[0107] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로플루오렌,

[0108] DMFL-NPB(N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸-플루오렌),

[0109] DPFL-TPD(N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐-플루오렌),

[0110] DPFL-NPB(N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐-플루오렌),

[0111] 스피로-TAD(2,2',7,7'-테트라키스(N,N-디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌),

[0112] 9,9-비스[4-(N,N-비스-비페닐-4-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌,

[0113] 9,9-비스[4-(N,N-비스-나프탈렌-2-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌,

[0114] 9,9-비스[4-(N,N'-비스-나프탈렌-2-일-N,N'-비스-페닐-아미노)-페닐]-9H-플루오렌,

[0115] N,N'-비스(페난트렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘,

[0116] 2,7-비스[N,N-비스(9,9-스피로-비플루오렌-2-일)-아미노]-9,9-스피로-비플루오렌,

[0117] 2,2'-비스[N,N-비스(비페닐-4-일)아미노] 9,9-스피로-비플루오렌,

[0118] 2,2'-비스(N,N-디-페닐-아미노) 9,9-스피로-비플루오렌,

[0119] 디-[4-(N,N-디톨릴-아미노)-페닐]사이클로헥산,

[0120] 2,2',7,7'-테트라(N,N-디-톨릴)아미노-스피로-비플루오렌,

[0121] N,N,N',N'-테트라-나프탈렌-2-일-벤지딘,

[0122] 2,2',7,7'-테트라키스[N-나프탈레닐(페닐)-아미노]-9,9-스피로비플루오렌,

[0123] 스피로-TTB(2,2',7,7'-테트라키스-(N,N'-디-p-메틸페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌),

[0124] 티탄 옥시드-프탈로시아닌,

[0125] 구리-프탈로시아닌,

[0126] 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노-퀴노디메탄,

[0127] 4,4',4''-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)트리페닐아민,

[0128] 4,4',4''-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민,

[0129] 4,4',4''-트리스 (N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민,

[0130] 4,4',4''-트리스(N,N-디페닐-아미노)트리페닐아민,

[0131] 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카보니트릴,

[0132] N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘.

[0133] 상기 물질은 매트릭스 물질로서 유기 전자 소자에서 효과적으로 사용되었다.

[0134] 본 발명의 다른 실시형태는 본 발명에 따른 방법에 관한 것으로, 여기서 상기 방법으로 제조할 유기 전자 소자

의 하나 이상의 유기 전자층은 전자 차단층이다. 여기서 증착원을 이용한 동시 증발이 이루어지고, 여기서 증착원의 적어도 하나의 벽과, 예를 들어 선형 증착원, 적어도 부분적으로 전자 전도 매트릭스 물질과 충돌이 이루어진다.

[0135] 일반적인 전자 전도성 물질은 다음과 같다:

[0136] 2,2',2''-(1,3,5-벤진트리일)트리스(1-페닐-1-H-벤즈이미다졸),

[0137] 2-(4-비페닐릴)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸,

[0138] 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린,

[0139] 8-하이드록시퀴놀리노레이토-리튬,

[0140] 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸,

[0141] 1,3-비스[2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠,

[0142] 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린,

[0143] 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-tert-부틸페닐-1,2,4-트리아졸,

[0144] 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)-4-(페닐페놀레이토)알루미늄,

[0145] 6,6'-비스[5-(비페닐-4-일)-1,3,4-옥사디아조-2-일]-2,2'비피리딜,

[0146] 2-페닐-9,10-디(나프탈렌-2-일)-안트라센,

[0147] 2,7-비스[2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]-9,9-디메틸플루오렌,

[0148] 1,3-비스[2-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠,

[0149] 2-(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린,

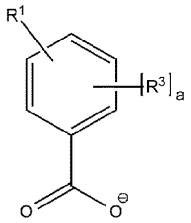
[0150] 2,9-비스(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린,

[0151] 트리스(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란,

[0152] 1-메틸-2-(4-(나프탈렌-2-일)페닐)-1H-이미다조[4,5-f][1,10]페난트롤린.

[0153] 전자 흐름의 차단 및 제한은, 예를 들어 고효율 유기 발광 다이오드(OLED)에 매우 중요하고, 따라서 본 발명에 따른 방법은 산업적 제조와 관련해서 매우 유용하다.

[0154] 본 발명은 본 발명에 따른 방법 외에 또한 하나 이상의 유기 전자층을 포함하는 유기 전자 소자에 관한 것이다. 유기 전자층은 매트릭스를 포함하고, 여기서 매트릭스는 도펀트로서, 예를 들어 p형 도펀트로서 비스무트 착물을 포함한다. 비스무트 착물은 비스무트 원자에 결합된 하나 이상의 리간드 L을 포함하고, 여기서 리간드 L은 서로 독립적으로 하기의 일반적인 구조식을 가질 수 있다:

[0155] 

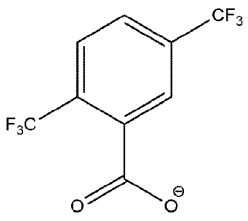
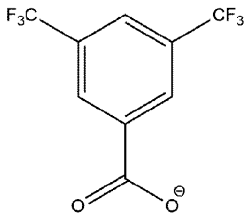
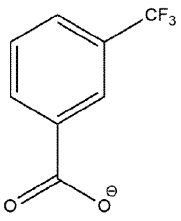
[0156] 여기서, 하나의 치환기 R^1은 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 지방족 탄화수소를 포함하는 군으로부터 선택되고, 하나의 치환기 R^3은 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 플루오르화 또는 비플루오르화 지방족 탄화수소, 아릴 및 헤테로아릴을 포함하는 군으로부터 선택되고, 여기서 a는 0 또는 1일 수 있다.

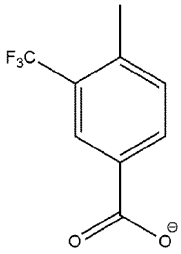
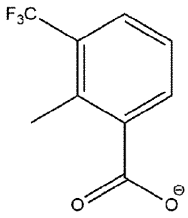
[0157] 본 발명의 발명자는, 종래의 유기 전자 소자들보다 훨씬 낮은 기술적 복잡성으로 상기 유형의 유기 전자 소자들이 제조될 수 있는 것을 밝혀내었다.

[0158] 이는, 본 발명에 따른 소자들이 특히 높은 내열성을 특징으로 하는 전술한 유형의 비스무트 착물을 포함하기 때

문에 가능하다. 따라서 금속 착물들의 더 높은 내열성을 요구하는 제조 방법, 즉 기상 증착을 위한 증착원에서 증착원의 적어도 하나의 벽과 착물의 충돌 또는 착물들의 상호 충돌이 이루어지는 제조 방법도 가능하다. 예를 들어, 특히 높은 열 안정성을 요구하는 선형 증착원에 의한 제조를 실시하는 것이 가능하다.

[0159] 본 발명에 따른 유기 전자 소자의 다른 실시형태는, 리간드 L이 독립적으로,


,

,

,

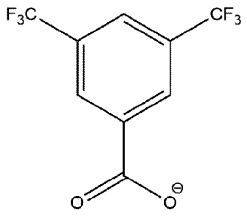
[0160] 및

[0161] 을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0162] 이러한 소자들은 비스무트 착물의 내열성으로 인해 특히 간단한 제조 외에 또한 특히 저렴한데, 그 이유는 상기 리간드는 합리적인 가격으로 시중에서 구매 가능하여 자체 제조가 불필요하기 때문이다.

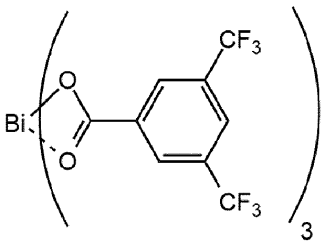
[0163] 본 발명에 따른 유기 전자 소자의 특히 바람직한 실시형태는 소자에 관한 것으로, 여기서 비스무트 착물의 리간드 L은 벤젠환의 위치 3과 5에서 치환된다. 이러한 착물들은 특히 안정적이다.

[0164] 본 발명에 따른 유기 전자 소자의 특히 바람직한 실시형태는 소자에 관한 것으로, 비스무트 착물의 리간드 L은



[0165] 이다.

[0166] 본 발명에 따른 유기 전자 소자의 특히 바람직한 실시형태는 소자에 관한 것으로, 여기서 비스무트 착물은 착물



[0167] 이다.

[0168] 본 발명의 발명자는, 이러한 착물은 우수한 도펀트 특성 및 특히 높은 온도 안정성을 나타내는 것을 파악하였다. 착물은 승화 온도보다 70℃ 높은 온도에서도 안정적이고 따라서 사용된 도펀트의 높은 내열성을 요구하는 제조 방법에 특히 적합하다. 착물은, 착물의 특수한 안정성을 요구하는 증착원에서도, 특히 착물이 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌하는 증착원에서 기상 증착을 위해 매우 적합하다. 예를 들어 착물은 선형 증착원에 의한 증착과 관련해서 낮은 복잡성으로 매트릭스 물질과 함께 적층될 수 있다.

[0169] 이러한 이유로 상기 착물을 포함하는 유기 전자 소자들은 산업적 기준으로도 특히 간단하고 저렴하게 제조될 수 있고, 동시에 예를 들어 전도성과 관련해서 매우 우수한 전기적 특성을 갖는 유기 전자층을 포함한다.

[0170] 전술한, 청구된 그리고 실시예에 기술된 본 발명에 따라 사용될 소자들의 크기, 디자인, 재료 선택 및 기술적 컨셉에 특수한 예외 조건이 관련되지 않으므로, 적용 분야에 공개된 선택 기준들이 제한 없이 적용될 수 있다.

[0171] 본 발명의 대상의 다른 세부사항, 특징 및 장점들은 도면의 후속하는 설명, 관련 실시예 및 참조예에 제시된다.

도면의 간단한 설명

[0172] 도 1은 유기 발광 다이오드(10)의 구성을 개략적으로 도시한다. 발광 다이오드는 유리층(1), 투명 전도성 산화물(TCO) 또는 PEDOT:PPS 또는 PANI 층(2), 정공 주입층(3), 정공 수송층(HTL; 4), 에미터층(EML; 5), 정공 차단층(HBL; 6), 전자 운반층(ETL; 7), 전자 주입층(8) 및 캐소드층(9)으로 구성된다.

도 2는 광(21)을 전류로 변환하는 PIN-구조(20)를 갖는 유기 태양 전지의 구성을 개략적으로 도시한다. 태양 전지는 인듐-주석-산화물(22)로 이루어진 층; p형 도핑층(23); 흡수층(24); n형 도핑층(25) 및 금속층(26)으로 구성된다.

도 3은 유기 전계효과 트랜지스터(30)의 가능한 횡단면을 개략적으로 도시한다. 기판(31) 위에 게이트 전극(32), 게이트 유전체(33), 증착원 및 드레인 콘택(34 + 35) 및 유기 반도체(36)가 적층된다. 빗금 표시된 위치들은 콘택 도핑이 유용한 위치를 나타낸다.

도 4는 Greaphys사의 점증착원에 따른 선행기술의 구성을 도시한다. 점증착원은 도가니(41)를 포함한다. 증착될 물질은 진공 상태의 도가니에서 증발된다. 물질의 증발 후에 분자들은 배출 개구(42)를 통해 점증착원을 벗어난다. 진공 내(10^{-5} 내지 10^{-6} mbar) 높은 평균 자유 행로로 인해 도펀트로서 작용하는 예를 들어 금속 착물의 분자들은 추가 충돌 없이 기판 위에 도달한다. 이는, 분해되지 않고 기판 위에 증착될 수 있도록 하기 위해 물질이 승화 온도를 약간 넘어서 열적으로 안정적이어야 한다는 것을 의미한다. 특히 점증착원에 의해 증착되는 도펀트는 증착원의 벽에 도달하는 것이 아니라, 증착원의 개구에 직접 배치됨으로써 코팅될 기판 위에 직접 증착될 수 있다. 도펀트가 증발되는 도기나의 영역, 배출 개구 및 기판은 요컨대 직선으로 배치된다. 특히 도펀트는, 상기 도펀트가 기판에 도달하기 전에 라인 시스템 또는 분무 시스템에 의해 우회되지 않고 증착될 수 있다.

도 5는 Vecco사의 개략적으로 도시된 선형 증착원에서 예시적으로 선형 증착원의 구성을 도시한다. 선형 증착원은 제거 가능할 수 있는 도가니(51)를 포함한다. 도가니에서 증착될 물질, 예를 들어 도펀트의 증발 후에 기상 상태의 도펀트는 라인(53)을 통해 배출 개구(52)를 향해 안내된다. 배출 개구(52)는 예를 들어 갭 형태일 수 있거나 홀 열로 이루어질 수 있다. 선형 증착원은 도펀트에 기판에 대한 직접적인 직선 액세스를 허용하지 않고, 도펀트는 오히려 선형 증착원에서 주로 수회 편향된다. 여기서 선형 증착원의 벽과 도펀트의 다수의 충돌이 이루어진다. 선형 증착원은 또한, 제어 가능한 밸브(54), 유량 조절기(56) 및 예컨대 가열 장치 또는 밸브의 전자 제어부를 위한 적절한 배선(55)을 포함할 수 있다. 가스 흐름의 목표한 가이드에 의해 넓은 면적의 증착이 특히 양호하게 달성될 수 있다.

도 6은 실시예 I로서, 비도핑 매트릭스 물질과 도핑된 매트릭스 물질을 위한 전압에 대한 전류 밀도를 도시한다. 여기서 매트릭스 물질로서 정공 도체 2,2'7,7'-테트라(N,N-디톨릴)아미노-9,9-스피로-비플루오렌, 약칭 스피로-TTB가 사용되었다. 전류 밀도-전압 특성곡선은 정공 도체 스피로-TTB 내 15% Cu(3,5-tfmb)의 충분한 도핑 특성을 입증한다.

도 7은 비스무트(III) 트리스-3,5-트리플루오로메틸-벤조에이트로 도핑된 1-TNata에 대한 실시예 II와 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 비교예와 동일한 조건에서 전기적 특성의 비교를 가능하게 하기 위해, 측정은 점증착원에 의해 형성된 도핑된 매트릭스 물질에서 실시되었다. 측정은 각각 상이한 3가지의 도펀트 함량에서 실시되었다. 전압 특성곡선은 우수한 전도성을 나타내고, 비스무트(III) 트리스-3,5-트리플루오로메틸-벤조에이트의 우수한 도펀트 농도를 입증한다.

도 8은 비스무트(III) 트리스-3,5-트리플루오로메틸-벤조에이트로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB에 대한 실시예 II와 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

도 9는 비스무트(III) 트리스(2,6-디플루오로벤조에이트)로 도핑된 1-TNata에 대한 참조예 I과 관련해서, 점증착원에 의한 증착으로 얻어진 도핑된 매트릭스 물질의 경우에 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 측정은 각각 3가지의 상이한 도펀트 함량에서 실시되었다.

도 10은 비스무트(III) 트리스(2,6-디플루오로벤조에이트)로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB에 대한 참조예 I과 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

도 11은 비스무트(III) 트리스(4-플루오로벤조에이트)로 도핑된 1-TNata에 대한 참조예 II와 관련해서, 점증착원에 의한 증착으로 얻어진 도핑된 매트릭스 물질의 경우에 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 측정은 각각 상이한 3가지의 도펀트 함량에서 실시되었다.

도 12는 비스무트(III) 트리스(4-플루오로벤조에이트)로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB에 대한 참조예 II와 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

도 13은 비스무트(III) 트리스(3-플루오로벤조에이트)로 도핑된 1-TNata에 대한 참조예 III과 관련해서, 점증착원에 의한 증착으로 얻어진 도핑된 매트릭스 물질의 경우에 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 측정은 각각 상이한 3가지의 도펀트 함량에서 실시되었다.

도 14는 비스무트(III) 트리스(3-플루오로벤조에이트)로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB에 대한 참조예 III과 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

도 15는 비스무트(III) 트리스(3,5-디플루오로벤조에이트)로 도핑된 1-TNata에 대한 참조예 IV와 관련해서, 점증착원에 의한 증착으로 얻어진 도핑된 매트릭스 물질의 경우에 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 측정은 각각 상이한 3가지의 도펀트 함량에서 실시되었다.

도 16은 비스무트(III) 트리스(3,5-디플루오로벤조에이트)로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB에 대한 참조예 IV와 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

도 17은 비스무트(III) 트리스(3,4,5-트리플루오로벤조에이트)로 도핑된 1-TNata에 대한 참조예 V와 관련해서, 점증착원에 의한 증착으로 얻어진 도핑된 매트릭스 물질의 경우에 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 측정은 각각 상이한 3가지의 도펀트 함량에서 실시되었다.

도 18은 비스무트(III) 트리스(3,4,5-트리플루오로벤조에이트)로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB의 참조예 V와 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

도 19는 비스무트(III) 트리스(퍼플루오로벤조에이트)로 도핑된 1-TNata에 대한 참조예 VI와 관련해서, 점증착원에 의한 증착으로 얻어진 도핑된 매트릭스 물질의 경우에 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 측정은 각각 상이한 3가지의 도펀트 함량에서 실시되었다.

도 20은 비스무트(III) 트리스(퍼플루오로벤조에이트)로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB에 대한 참조예 VI와 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

도 21은 비스무트(III) 트리스(4-퍼플루오로톨루에이트)로 도핑된 1-TNata에 대한 참조예 VII과 관련해서, 점증착원에 의한 증착으로 얻어진 도핑된 매트릭스 물질의 경우에 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 측정은 각각 상이한 3가지의 도펀트 함량에서 실시되었다.

도 22는 비스무트(III) 트리스(4-퍼플루오로톨루에이트)로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB에 대한 참조예 VII과 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

도 23은 비스무트(III) 트리스(트리플루오로아세테이트)로 도핑된 1-TNata에 대한 참조예 VIII과 관련해서, 점증착원에 의한 증착으로 얻어진 도핑된 매트릭스 물질의 경우에 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 측정은 각각 상이한 3가지의 도펀트 함량에서 실시되었다.

도 24는 비스무트(III) 트리스(트리플루오로아세테이트)로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB에 대한 참조예 VIII과 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

도 25는 비스무트(III) 트리스(트리아세테이트)로 도핑된 1-TNata에 대한 참조예 IX와 관련해서, 점증착원에 의한 증착에 의해 얻어진 도핑된 매트릭스 물질의 경우에 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다. 측정은 각각 상이한 3가지의 도펀트 함량에서 실시되었다.

도 26은 비스무트(III) 트리스(트리아세테이트)로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, 스피로-TTB 및 α-NPB에 대한 참조예 IX와 관련해서, 전압에 대한 전류 밀도 및 외부 전계강도에 대한 전류 밀도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0173] 이하에, 2개의 실시예 I과 II에 대해 설명한다. 2종의 금속 착물 Cu(I) 비스-트리플루오로메틸벤조에이트(실시예 I)와 비스무트(III) 트리스-3,5-트리플루오로메틸벤조에이트(실시예 II)는 이들의 승화 온도를 상당히 초과하는 분해 온도를 가지며 열적으로 매우 안정하다. 2종의 착물은 증착원에 의해 증착될 수 있고, 상기 증착원에서 착물들은 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌한다. 예를 들어 2개의 착물은 선형 증착원에 의한 기상 증착을 위해 충분히 높은 안정성을 갖는다. 이는 소위 앰플 테스트에 의해 실험으로 증명되었다.

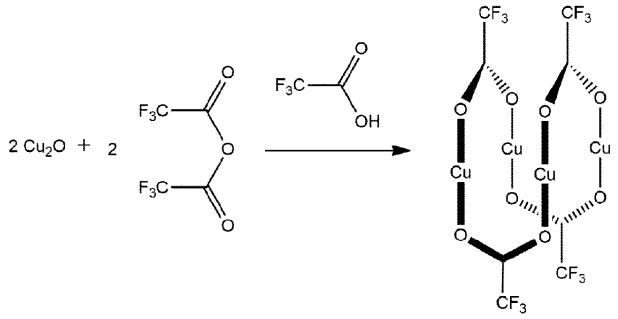
[0174] 다른 모든 참조예들, 즉 참조예 I 내지 IX는 앰플 테스트에서 충분한 안정성을 나타내지 않았다. 발명자는 실험으로, 상기 성분들이 착물이 충돌하는 증착원에 의한 증착에 적합하지 않다는 것을 밝혀내었다.

[0175] 각각의 도핑된 층의 전기적 특성 또한 계속해서 조사하였다. 참조예 I 내지 IX의 금속 착물들은 각각 증착원의 적어도 하나의 벽과 착물이 충돌하는 증착원에 의한 증착을 위해 충분히 안정적이지 않기 때문에, 점증착원에 의해 증착되는 유기 전자층에서 측정을 실시하여 서로 비교하였다. 예를 들어 참조예 I 내지 IX의 착물들은 선형 증착원에 의한 증착을 위해 충분히 안정적이지 않다.

[0176] **실시예 I**

[0177] 실시예 I은 금속 착물 Cu(I) 비스-트리플루오로메틸벤조에이트(이하, 간단히 Cu(3,5-tfmb)라 함)에 관한 것이다.

[0178] 일반적으로 하기 방식으로 벤조에이트의 플루오르화 유도체의 다수의 Cu(I) 착물들이 제조될 수 있다.



[0179]

[0180] 유사한 방식으로 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 다수의 금속 착물들이 제조될 수 있다.

[0181] 따라서, 예컨대 하기 규정에 따라 Cu(I) 트리플루오로아세테이트로 이루어진 금속 착물 3,5-비스-(트리플루오로메틸-벤조에이트)가 얻어질 수 있다.

[0182] 5 g(7.08 mmol)의 Cu(I) 트리플루오로아세테이트를 7.5 g(29.03 mmol)의 3,5-비스-(트리플루오로메틸 벤조산)와 함께 불활성 기체 하에 250 ml 2구 플라스크에(예를 들어 글로브 박스에서) 칭량하여 넣는다. 혼합물을 80 ml의 톨루엔 및 70 ml의 벤젠과 혼합하고, 이 때 녹색의 반응액이 형성된다. 상기 반응액을 약한 환류로 가열하고(배스 온도 약 90℃), 그 결과 용매가 증류된다. 크림색-회색 생성물이 남겨지고, 상기 생성물을 진공에서 건조시킨다. 한 번의 승화 후에 수율은 6.98 g(76%)이다. 성분의 승화 범위는 2 x 10^{-5} mbar에서 160 내지 180℃이다.

[0183] 앰플 테스트에 의해, Cu(3,5-tfmb)는 적어도 225℃까지 안정적인 것이 입증될 수 있었다.

[0184] 앰플 테스트의 경우, 10^{-5} 내지 10^{-6} mbar의 기본 압력에서 테스트할 성분 약 100 내지 500 mg을 용융시킨다. 그 후, 앰플을 오븐에서 가열하고, 각각의 온도에서 약 100시간 방치한다. 광학 검사에 의해, 금속 착물의 분해가 이루어졌는지 여부가 파악될 수 있는데, 그 이유는 분해는 변색, 주로 갈변을 유발하기 때문이다. 앰플을 최종적으로 약 100시간 후에 10~20 K 단계로 제1 테스트 온도에서 추가로 가열하고, 새로운 테스트 온도로 오븐에서 다시 약 100시간 동안 방치한다. 실험은, 최종적으로 변색이 분해를 나타낼 때까지 계속한다.

[0185] 대조 실험에서, 추가로 각각 광학적 결정 후에 테스트할 동일한 금속 착물의 새로운 샘플을 포함하는 다른 앰플을 다시 오븐에서 대략 100시간 동안 가열한다. 여기서 가열은 광학적으로 결정되는 분해 온도에 약간 못 미치는 온도로 이루어진다. 그 후, 이와 같이 처리된 샘플을 원소 분석에 의해 조사하며 원소 조성에 의해 착물의 안정성이 증명된다.

[0186] 실시예 I에 따른 Cu(I) 비스-트리플루오로메틸벤조에이트의 경우, 앰플 테스트는 3개의 상이한 온도에서 실시되었다: 210℃, 230℃, 240℃.

[0187] 측정은, 착물이 적어도 225℃까지 안정적인 것을 증명한다. 이는 원소 분석에 의해 증명되었다.

[0188] 따라서, Cu(3,5-tfmb)는 증착원의 벽들 중 적어도 하나의 벽과 착물의 충돌이 이루어지는 증착원에 의한 기상으로 증착에 적합하다. 예를 들어 선형 증착원에 의해 기상으로 증착이 가능하다.

[0189] Cu(3,5-tfmb)로 도핑된 층은 가시 범위에서 매우 우수한 광학적 투과성을 갖는다. Cu(3,5-tfmb)는 또한 충분히 우수한 도펀트 농도를 특징으로 한다.

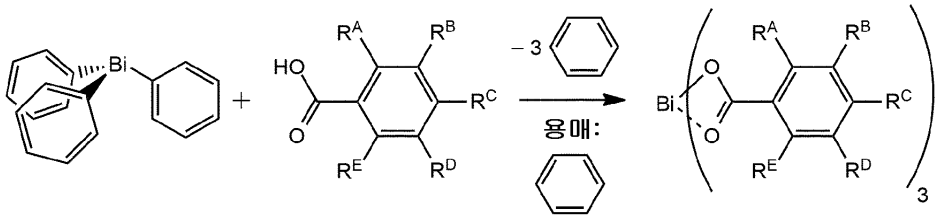
[0190] 또한, 도 6에 의해 도시된 바와 같이 Cu(3,5-tfmb)로 도핑된 유기층은 우수한 전도성을 갖는다.

[0191] **실시예 II**

[0192] 실시예 II는, 금속 착물이 비스무트(III) 트리스-3,5-트리플루오로메틸벤조에이트(이하, 간단히 비(3,5-tfmb)$_3$)인, 본 발명에 따른 방법과 관련된 것이다.

[0193] 실시예 II에 따른 비스무트 착물 및 이하에 설명하는 참조예 I 내지 VII의 금속 착물은 하기 반응식 1에 따른 일반적인 방법에 따라 제조되었다:

[0194] 반응식 1:

[0195] 

[0196] 비(3,5-tfmb)$_3$의 경우에 잔기 R^B과 R^D, 즉 3,5-위치의 잔기들은 각각 CF_3 치환기이고, 잔기 R^A, R^C 및 R^E는 각각 수소 원자이다.

[0197] 승화에 의한 정제 후에 비(3,5-tfmb)$_3$의 수득은 원소 분석에 의해 증명되었다(측정값: 탄소 33.5%; 수소 0.5%; 계산값: 탄소 33.06%, 수소 0.92%).

[0198] 비스무트(III) 트리스-3,5-트리플루오로메틸벤조에이트의 열 안정성은 실시예 I과 관련해서 전술한 바와 같이 앰플 테스트에 의해 결정되었다. 따라서, 금속 착물은 330℃에서 144시간 동안 열 처리 시에도 안정적이다. 330℃보다 낮은 온도에서 앰플의 변색은 관찰되지 않는다. 330℃부터 비로소 약간의 변색이 나타난다. 원소 분석의 데이터도 착물은 통계적 오차 범위에서 330℃까지 열적으로 안정한 것을 증명한다.

[0199] 또한, 표 1에 나타낸 바와 같이 유사한 테스트가 각각 260℃, 280℃, 315℃ 및 330℃에서 144시간 동안 실시되었다. 온도 처리된 성분의 샘플은 각각 원소 분석을 이용해서 조사되었고, 여기서 탄소 함량이 결정되었다. 이와 같이 결정된 탄소 함량과 비분해 착물의 예상 탄소 함량의 편차에 기초하여, 각각의 열처리 후 착물의 분해도에 관한 추론이 가능하다. 일련의 테스트로 발명자에 의해, 실시예 II에 따른 비스무트(III) 트리스-3,5-트리

플루오로메틸벤조에이트는 특히 높은 열 안정성을 갖고, 통계적 오차를 고려할 때 330℃보다 높은 온도에서 비로소 확실한 분해가 나타나는 것이 증명될 수 있었다.

[0200] 표 1: 앰플 테스트 따라 각각의 성분이 증착된 앰플의 2개의 상이한 위치(위치 A, 위치 B)에서 원소 분석을 이용한 탄소 함량의 결정.

[0201] 이론적으로 계산된 함량(33.06%)과 330℃ 이하의 온도에서 결정된 탄소 함량의 작은 편차들은 비스무트(III) 트리스-3,5-트리플루오로메틸벤조에이트의 높은 열 안정성을 증명한다. 330℃ 초과의 온도에서야 착물의 확실한 분해가 관찰된다.

표 1

	위치 A	위치 B
3x 승화된 물질	물질 없음	이론값 + 0.44% C
260℃에서 144시간	이론값 + 0.49% C	이론값 + 0.05% C
280℃에서 144시간	이론값 + 0.63% C	이론값 + 0.12% C
300℃에서 144시간	이론값 + 0.49% C	물질 없음
315℃에서 144시간	이론값 + 0.47% C	이론값 + 0.18% C
330℃에서 144시간	이론값 + 0.14% C	분해

[0202]

[0203] 따라서, 원소 분석은 330℃ 이하에서 통계적 오차를 고려해서 착물의 안정성을 증명한다.

[0204] 따라서, 높은 열 안정성으로 인해 비스무트(III) 트리스-3,5-트리플루오로메틸벤조에이트의 예에서 볼 수 있는 것과 같은 플루오르화 알킬 치환기 R^1을 포함하는 도펀트는 증착원에 의한 기상 증착에 특히 적합하고, 증착원에서 금속 착물, 즉 도펀트는 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌한다. 예를 들어 금속 착물은 분해 없이 선형 증착원에 의해 기상으로부터 증착될 수 있도록 하기에 충분히 안정적이다.

[0205] 비(3,5-tfmb)$_3$으로 도핑된 층은 가시 범위에서 매우 우수한 광학적 투과성을 갖는다.

[0206] 비(3,5-tfmb)$_3$는 또한 충분히 우수한 도펀트 농도를 특징으로 한다. 이는 하기에 요약된 실험 데이터에 의해 추가로 설명된다.

[0207] 비(3,5-tfmb)$_3$으로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 7, 도 8 및 표 2, 표 3에 요약된다.

[0208] 표 2: 비(3,5-tfmb)$_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약. 3가지의 상이한 도펀트 함량에서 특히 매트릭스의 전기적 특성이 조사되었다(1:8, 1:4 및 1:2)

표 2

	(1:8)	*(1:4)*	*(1:2)*
Exp. molar ratio	1/8.08 (7.64 $_{vol}$%)	1/4.07 (14.11 $_{vol}$%)	1/1.99 (25.14 $_{vol}$%)
σ_0 $(S \cdot cm^{-1})$	$4.08 \cdot 10^{-7}$ (± 1.00 %)	$7.01 \cdot 10^{-7}$ (± 4.61 %)	$5.27 \cdot 10^{-7}$ (± 0.88 %)
$\rho_{c.;0}$ $(\Omega \cdot cm^{-2})$	$1.96 \cdot 10^{7}$ (± 5.65 %)	$1.72 \cdot 10^{6}$ (± 5.14 %)	$4.64 \cdot 10^{5}$ (± 3.86 %)
E_{bi} $(kV \cdot cm^{-1})$	< 0.25		
ε_r	Too conductive		
$r + 1$	3.24 (± 1.72 %)	2.33 (± 4.61 %)	1.59 (± 2.42 %)
μ_0 $(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$	$3.20 \cdot 10^{-5}$ (± 25 %)*	Ballistic	
γ $(cm^{1/2} \cdot V^{1/2})$	$2.54 \cdot 10^{-4}$ (± 4.9 %)*		

[0209]

[0210] 다양한 물질에 대해 표 2 및 다른 모든 표에 명시된 전기적 특성은 ITO(인듐-주석-옥시드) 기판 위에 지지된

200 nm 두께의 유기층에서 측정에 의해 수행되었고, 상기 층은 점증착원에 의한 동시 증발에 의해 얻어졌다.

[0211] 여기서, 실험 몰비(Exp. molar ratio)는 각각 매트릭스 물질과 금속 착물의 몰비를 나타낸다. σ_0는 측정된 유기 전자층의 전도성을 나타낸다. $\rho_{c.;0}$는 접촉 저항을 나타낸다. E_{bi}는 반도체 물질의 내부 전계의 전계 강도를 나타낸다(영어로 "built-in electric field라고 함; 이러한 전계강도는 유기 전자 소자의 애노드와 캐소드 사이의 일함수(work function)의 편차로부터 얻어진다. ε_r은 동시 증발에 의해 얻어지는 물질의 유전 상수를 나타낸다.

[0212] 일련의 다른 파라미터들은 문헌의 다양한 전도성 이론에 기술된 바와 같이 유기 전자층 내 전하 캐리어의 수송 레짐(regime)과 관련해서 결정되었다. 여기서 r은 경험 인자를 나타내고(영어로 "trap distribution factor"라고 함), 이것은 전하 캐리어-수송 모델에 따른 지수 분포를 의미한다(Steiger 등, "Energetic trap distributions in organic semiconductors" Synthetic Metals 2002, 129(1), 1-7; Schwoerer 등, "Organic Molecular Soldis" Wiley-VCH, 2007). μ_0은 전하 캐리어 이동도이고, γ는 전계 활성 인자(영어로 "field-activation factor"라고 함)를 나타낸다. γ는 Murgatroyd-방정식에 따른 전하 수송의 설명과 관련해서 중요하다: Murgatroyd, P. N. "Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect" Journal of Physics D: Applied Physics 1979, 3(2), 151.

[0213] 여기서, 표 2 내지 31에 사용된 용어 "too conductive", "ballistic", "no ohmic contact", "trapping", "aging", "no TFLC", "Compliance"는 다음의 의미를 갖는다: 용어 "too conductive"는, 층의 너무 높은 전도성으로 인해 측정이 의미가 없는 것을 나타낸다. 용어 "no ohmic contact"은, 전기 콘택이 존재하지 않았음을 의미한다. 용어 "Compliance"는, 측정 장치의 사전 설정된 전류 제한에 도달하지 않았음을 나타낸다. 용어 "TFLC"는 Steiger 등 및 Schwoerer 등의 문헌에 따른 "trap-filled limited regime"을 의미하고, 유기 전자층의 전하 캐리어를 위한 수송 레짐을 지칭한다. 용어들 "ballistic", "trapping" 및 "aging"은 "탄도성", "트래핑" 및 "에이징"을 나타낸다. 여기서 용어들 "ballistic", "trapping" 및 "aging"은 문헌에 기술된 상이한 전도성 모델에 따른 다른 수송 레짐과 관련된다. 여기서 상이한 전도성 레짐은 전류-전압 종속성의 지수에서 파악될 수 있다.

[0214] 각각의 약어들은 유사한 방식으로 표 3 내지 표 21에도 적용된다.

[0215] 표 3: (1:2)비(3,5-tfmb)$_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약. 다양한 매트릭스 물질의 도핑 시 전기적 특성이 비교된다.

표 3

	1-TNata	*α-NPB*	*spiro-TTB*
Exp. molar ratio	1/1.99 (25.14 vol.%)	1/1.99 (35.32 vol.%)	1/2.00 (19.99 vol.%)
σ_0 $(S \cdot cm^{-1})$	$5.27 \cdot 10^{-7}$ (± 0.88 %)	$1.05 \cdot 10^{-7}$ (± 1.23 %)	$4.60 \cdot 10^{-6}$ (± 0.63 %)
$\rho_{c.;0}$ $(\Omega \cdot cm^{-2})$	$4.64 \cdot 10^{5}$ (± 3.86 %)	$3.55 \cdot 10^{8}$ (± 7.18 %)	$4.76 \cdot 10^{5}$ (± 4.76 %)
E_{bi} $(kV \cdot cm^{-1})$	< 0.25		
ε_r	Too conductive	2.15 (± 5.07 %)	Too conductive
$r + 1$	1.59 (± 2.42 %)	3.15 (± 3.71 %)	2.24 (± 3.01 %)
μ_0 $(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$	Ballistic	$5.28 \cdot 10^{-5}$ (± 37.3 %)	Ballistic
γ $(cm^{1/2} \cdot V^{1/2})$		$1.88 \cdot 10^{-6}$ (± 11.4 %)	

[0216]

[0217] 측정은, 비(3,5-tfmb)$_3$으로 도핑된 매트릭스 물질이 우수한 전기적 특성, 특히 충분히 우수한 전도성을 갖는 것을 증명한다.

[0218] 이는 계속해서 실시예 I에 따른 Cu(3,5-tfmb) 및 실시예 II에 따른 비(3,5-tfmb)$_3$과 달리 앰플 테스트에서 각각 충분한 내열성을 나타내지 않았고 따라서 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌이 이루어지는 증착원에 의한 기상으로 증착에 적합하지 않은 다수의 다른 착물들의 전기적 특성과 비교에 의해 설명된다.

[0219] **참조예 I**

[0220] 참조예 I은, 기상 증착을 위한 금속 착물로서의 비스무트(III) 트리스(2,6-디플루오로벤조에이트), 간단히 비$(2,6\text{-dfb})_3$의 용도에 관한 것이다.

[0221] 비$(2,6\text{-dfb})_3$의 합성은 반응식 1에 따라 실시되었다. 비$(2,6\text{-dfb})_3$에 대해, 반응식 1에서 잔기 R^A와 R^E는 각각 불소 원자이고, 나머지 치환기 R^B, R^C 및 R^D는 각각 수소 원자이다.

[0222] 비$(2,6\text{-dfb})_3$의 수득은 승화에 의한 정제 후에 원소 분석으로 증명되었다(측정값: 탄소 36.2%; 수소 1.5%; 계산값: 탄소 37.06%; 수소 1.32%).

[0223] 비$(2,6\text{-dfb})_3$으로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 9, 도 10 및 표 4, 표 5에 요약된다.

[0224] 표 4: 비$(2,6\text{-dfb})_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약.

표 4

	(1:8)	*(1:4)*	*(1:2)*
Exp. molar ratio	1/8.07 (4.57 vol.%)	1/3.96 (8.90 vol.%)	1/2.00 (16.22 vol.%)
σ_0 $(S\cdot cm^{-1})$	$6.98\cdot10^{-8}$ (± 2.18 %)	$3.62\cdot10^{-8}$ (± 2.56 %)	$4.80\cdot10^{-8}$ (± 1.25 %)
$\rho_{c.;0}$ $(\Omega\cdot cm^{-2})$	no ohmic contact		
E_{bi} $(kV\cdot cm^{-1})$	13.6 (± 19.3 %)	12.3 (± 12.2 %)	9.50 (± 13.2 %)
ε_r	2.48 (± 4.21 %)	2.45 (± 11.9 %)	3.51 (± 53.2 %)
$r + 1$	15.2 (± 6.60 %)	13.3 (± 6.80 %)	12.1 (± 6.11 %)
μ_0 $(cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1})$	$4.82\cdot10^{-6}$ (± 8.71 %)	$3.18\cdot10^{-6}$ (± 16.6 %)	$3.95\cdot10^{-6}$ (± 58.2 %)
γ $(cm^{1/2}\cdot V^{1/2})$	$2.01\cdot10^{-3}$ (± 0.81 %)	$1.78\cdot10^{-3}$ (± 0.89 %)	$9.82\cdot10^{-4}$ (± 1.23 %)

[0225]

[0226] 표 5: (1:2)비$(2,6\text{-dfb})_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약.

표 5

	1-TNata	*α-NPB*	*spiro-TTB*
Exp. molar ratio	1/2.00 (16.22 vol.%)	1/2.02 (23.72 vol.%)	1/1.96 (12.87 vol.%)
σ_0 $(S\cdot cm^{-1})$	$4.80\cdot10^{-8}$ (± 1.25 %)	$4.89\cdot10^{-9}$ (± 2.82 %)	$2.04\cdot10^{-7}$ (± 1.90 %)
$\rho_{c.;0}$ $(\Omega\cdot cm^{-2})$	no ohmic contact		
E_{bi} $(kV\cdot cm^{-1})$	9.50 (± 13.2 %)	30.0 (± 9.17 %)	12.5 (± 46.0 %)
ε_r	3.51 (± 53.2 %)	2.34 (± 3.83 %)	3.01 (± 5.83 %)
$r + 1$	12.1 (± 6.11 %)	22.5 (± 54.9 %)	17.0 (± 4.08 %)
μ_0 $(cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1})$	$3.95\cdot10^{-6}$ (± 58.2 %)	$7.09\cdot10^{-7}$ (± 8.73 %)	$1.45\cdot10^{-5}$ (± 9.65 %)
γ $(cm^{1/2}\cdot V^{1/2})$	$9.82\cdot10^{-4}$ (± 1.23 %)	$4.94\cdot10^{-3}$ (± 1.27 %)	$4.33\cdot10^{-3}$ (± 0.78 %)

[0227]

[0228] **참조예 II**

[0229] 참조예 II는, 기상 증착을 위한 금속 착물로서의 비스무트(III) 트리스(4-플루오로벤조에이트), 간단히 비$(4\text{-fb})_3$의 용도에 관한 것이다.

[0230] 비$(4\text{-fb})_3$의 합성은 반응식 1에 따라 실시되었다. 비$(4\text{-fb})_3$의 경우에 반응식 1에서 잔기 R^A, R^B, R^D 및 R^E는 수

소 원자이고, R^C만이 불소 원자이다.

[0231] 비(4-fb)$_3$의 수득은 승화에 의한 정제 후에 원소 분석에 의해 증명되었다(측정값: 탄소 42.4%; 수소 2.3%; 계산값: 탄소 40.26%; 수소 1.92%).

[0232] 비(4-fb)$_3$로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 11, 도 12 및 표 6, 표7에 요약된다.

[0233] 표 6: 비(4-fb)$_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약.

표 6

	(1:8)	(1:4)	(1:2)
Exp. molar ratio	1/8.09 (4.54 vol.%)	1/4.02 (8.74 vol.%)	1/1.99 (16.20 vol.%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$2.33 \cdot 10^{-7}$ (± 1.60 %)	$1.62 \cdot 10^{-7}$ (± 1.80 %)	$2.50 \cdot 10^{-7}$ (± 1.21 %)
$\rho_{c.;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	no ohmic contact		$3.80 \cdot 10^{8}$ (± 9.84 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	6.38 (± 64.7 %)	3.13 (± 100 %)	< 0.25
ε_r	2.75 (± 2.63 %)	2.52 (± 16.4 %)	2.91 (± 9.61 %)
$r + 1$	18.5 (± 8.97 %)	9.02 (± 2.62 %)	5.40 (± 2.05 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	$3.74 \cdot 10^{-5}$ (± 7.51 %)	$1.19 \cdot 10^{-5}$ (± 21.5 %)	$3.30 \cdot 10^{-5}$ (± 15.4 %)
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{1/2}$)	$2.45 \cdot 10^{-3}$ (± 1.15 %)	$1.59 \cdot 10^{-3}$ (± 0.93 %)	$1.12 \cdot 10^{-4}$ (± 6.68 %)

[0234]

[0235] 표 7: (1:2)비(4-fb)$_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약.

표 7

	1-TNata	α-NPB	spiro-TTB
Exp. molar ratio	1/1.99 (16.20 vol.%)	1/2.01 (23.74 vol.%)	1/1.97 (12.74 vol.%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$2.50 \cdot 10^{-7}$ (± 1.21 %)	$5.72 \cdot 10^{-7}$ (± 1.11 %)	$1.99 \cdot 10^{-6}$ (± 0.81 %)
$\rho_{c.;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$3.80 \cdot 10^{8}$ (± 9.84 %)	no ohmic contact	
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		7.75 (± 80.7 %)
ε_r	2.91 (± 9.61 %)	2.36 (± 7.06 %)	3.32 (± 7.14 %)
$r + 1$	5.40 (± 2.05 %)	7.23 (± 17.06 %)	13.7 (± 2.08 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	$3.30 \cdot 10^{-5}$ (± 15.4 %)	Trapping	Aging
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{1/2}$)	$1.12 \cdot 10^{-4}$ (± 6.68 %)		

[0236]

[0237] **참조예 III**

[0238] 참조예 III은, 기상 증착을 위한 금속 착물로서의 비스무트(III) 트리스(3-플루오로벤조에이트), 간단히 비(3-fb)$_3$의 용도에 관한 것이다.

[0239] 비(3-fb)$_3$의 합성은 반응식 1에 따라 실시되었다. 비(3-fb)$_3$의 경우에 반응식 1에서 잔기 R^A, R^C, R^D 및 R^E는 수소 원자이고, R^C만이 불소 원자이다.

[0240] 비(3-fb)$_3$의 수득은 승화에 의한 정제 후에 원소 분석에 의해 증명되었다(측정값: 탄소 39.2%; 수소 2.3%; 계산값: 탄소 40.26%; 수소 1.92%).

[0241] 비(3-fb)$_3$으로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 13, 도 14 및 표 8, 표 9에 요약된다.

[0242] 표 8: 비(3-fb)$_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약.

표 8

[0243]

	(1:8)	*(1:4)*	*(1:2)*
Exp. molar ratio	1/8.16 (4.62 $_{vol.}$%)	1/3.97 (9.07 $_{vol.}$%)	1/1.94 (16.92 $_{vol.}$%)
σ_0 *(S·cm^{-1})*	$1.73 \cdot 10^{-7}$ (± 1.51 %)	$1.48 \cdot 10^{-7}$ (± 0.96 %)	$1.38 \cdot 10^{-7}$ (± 1.27 %)
$\rho_{c,;0}$ *(Ω·cm^{-2})*	no ohmic contact		$9.07 \cdot 10^{8}$ (± 9.56 %)
E_{bi} *(kV·cm^{-1})*	8.38 (± 25.4 %)	0.63 (± 100 %)	< 0.25
ε_r	3.57 (± 35.5 %)	3.22 (± 9.91 %)	3.64 (± 6.24 %)
r + 1	12.5 (± 3.23 %)	6.22 (± 1.90 %)	4.67 (± 2.12 %)
μ_0 *(cm^2·V^{-1}·s^{-1})*	$9.07 \cdot 10^{-6}$ (± 40.2 %)	$7.52 \cdot 10^{-6}$ (± 14.8 %)	$3.37 \cdot 10^{-6}$ (± 11.6 %)
γ *(cm$^{1/2}$·V$^{1/2}$)*	$1.52 \cdot 10^{-3}$ (± 1.04 %)	$1.36 \cdot 10^{-3}$ (± 1.19 %)	$1.95 \cdot 10^{-3}$ (± 1.13 %)

[0244] 표 9: (1:2)비(3-fb)$_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약.

표 9

[0245]

	1-TNata	*α-NPB*	*spiro-TTB*
Exp. molar ratio	1/1.94 (16.92 $_{vol.}$%)	1/2.05 (23.85 $_{vol.}$%)	1/2.00 (12.86 $_{vol.}$%)
σ_0 *(S·cm^{-1})*	$1.38 \cdot 10^{-7}$ (± 1.27 %)	$6.10 \cdot 10^{-8}$ (± 0.88 %)	$1.69 \cdot 10^{-6}$ (± 0.87 %)
$\rho_{c,;0}$ *(Ω·cm^{-2})*	$9.07 \cdot 10^{8}$ (± 9.56 %)	no ohmic contact	$1.35 \cdot 10^{4}$ (± 1.70 %)
E_{bi} *(kV·cm^{-1})*	< 0.25	21.38 (± 13.5 %)	< 0.25
ε_r	3.64 (± 6.24 %)	2.62 (± 7.18 %)	2.97 (± 15.7 %)
r + 1	4.67 (± 2.12 %)	17.0 (± 16.9 %)	no TFLC
μ_0 *(cm^2·V^{-1}·s^{-1})*	$3.37 \cdot 10^{-6}$ (± 11.6 %)	Trapping	Aging
γ *(cm$^{1/2}$·V$^{1/2}$)*	$1.95 \cdot 10^{-3}$ (± 1.13 %)		

[0246] **참조예 IV**

[0247] 참조예 IV는, 기상 증착을 위한 금속 착물로서의 비스무트(III) 트리스(3,5-디플루오로벤조에이트), 간단히 비(3,5-dfb)$_3$의 용도에 관한 것이다.

[0248] 비(3,5-dfb)$_3$의 합성은 반응식 1에 따라 실시되었다. 비(3,5-dfb)$_3$의 경우에 반응식 1에서 잔기 R^A, R^C 및 R^E는 각각 수소 원자이고, R^B 와 R^D는 각각 불소 원자이다.

[0249] 비(3,5-dfb)$_3$의 수득은 승화에 의한 정제 후에 원소 분석에 의해 증명되었다(측정값: 탄소 36.3%; 수소 1.4%; 계산값: 탄소 37.06%; 수소 1.32%).

[0250] 비(3,5-dfb)$_3$으로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 15, 도 16 및 표 10, 표 11에 요약된다.

[0251] 표 10: 비(3,5-dfb)$_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약.

표 10

	(1:8)	(1:4)	(1:2)
Exp. molar ratio	1/8.01 (4.77 vol.%)	1/3.93 (9.25 vol.%)	1/1.96 (17.01 vol.%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$4.27 \cdot 10^{-7}$ (± 1.03 %)	$2.81 \cdot 10^{-7}$ (± 0.66 %)	$2.97 \cdot 10^{-7}$ (± 1.31 %)
$\rho_{c,;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$2.07 \cdot 10^{9}$ (± 8.50 %)	$5.12 \cdot 10^{7}$ (± 8.73 %)	$1.43 \cdot 10^{6}$ (± 4.98 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		
ε_r	2.67 (± 7.01 %)	2.60 (± 9.36 %)	2.69 (± 10.8 %)
$r + 1$	6.46 (± 2.28 %)	3.75 (± 3.36 %)	1.56 (± 1.90 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	$3.14 \cdot 10^{-5}$ (± 11.9 %)	Ballistic	
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{-1/2}$)	$5.09 \cdot 10^{-4}$ (± 1.16 %)		

[0252]

[0253] 표 11: (1:2)비(3,5-dfb)$_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약.

표 11

	1-TNata	α-NPB	spiro-TTB
Exp. molar ratio	1/1.96 (17.01 vol.%)	1/1.99 (24.64 vol.%)	1/2.00 (13.05 vol.%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$2.97 \cdot 10^{-7}$ (± 1.31 %)	$7.18 \cdot 10^{-7}$ (± 1.90 %)	$4.40 \cdot 10^{-6}$ (± 1.73 %)
$\rho_{c,;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$1.43 \cdot 10^{6}$ (± 4.98 %)	no ohmic contact	$2.91 \cdot 10^{5}$ (± 3.76 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25	12.75 (± 35.3 %)	< 0.25
ε_r	2.69 (± 10.8 %)	2.35 (± 3.84 %)	Too conductive
$r + 1$	1.56 (± 1.90 %)	12.9 (± 21.4 %)	no TFLC
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	Ballistic	Trapping	Aging
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{-1/2}$)			

[0254]

[0255] **참조예 V**

[0256] 참조예 V는, 기상 증착을 위한 금속 착물로서의 비스무트(III) 트리스(3,4,5-트리플루오로벤조에이트), 간단히 비(3,4,5-tfb)$_3$의 용도에 관한 것이다.

[0257] 비(3,4,5-dfb)$_3$의 합성은 반응식 1에 따라 실시되었다. 비(3,4,5-tfb)$_3$의 경우에 반응식 1에서 잔기 R^A 와 R^E는 각각 수소 원자이고, 나머지 치환기 R^B, R^C 및 R^D는 각각 불소 원자이다.

[0258] 비(3,4,5-tfb)$_3$의 수득은 승화에 의한 정제 후에 원소 분석에 의해 증명되었다(측정값: 탄소 33.8%; 수소 1.2%; 계산값: 탄소 34.33%; 수소 0.82%).

[0259] 비(3,4,5-tfb)$_3$으로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 17, 도 18 및 표 12, 표 13에 요약된다.

[0260] 표 12: 비(3,4,5-tfb)$_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약.

표 12

	(1:8)	(1:4)	(1:2)
Exp. molar ratio	1/8.15 (5.59 $_{vol}$%)	1/3.92 (10.97 $_{vol}$%)	1/1.96 (19.73 $_{vol}$%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$6.45 \cdot 10^{-7}$ (± 1.00 %)	$9.73 \cdot 10^{-7}$ (± 0.88 %)	$1.09 \cdot 10^{-6}$ (± 0.76 %)
$\rho_{c.;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$3.24 \cdot 10^{7}$ (± 6.25 %)	$1.21 \cdot 10^{6}$ (± 5.02 %)	$1.78 \cdot 10^{5}$ (± 4.25 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		
ε_r	Too conductive		
$r + 1$	4.12 (± 2.46 %)	2.22 (± 1.78 %)	1.48 (± 2.46 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	$6.13 \cdot 10^{-5}$ (± 25 %)*	Ballistic	
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{1/2}$)	$5.28 \cdot 10^{-4}$ (± 1.6 %)*		

[0261]

[0262] 표 13: (1:2)비(3,4,5-tfb)$_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약.

표 13

	1-TNata	α-NPB	spiro-TTB
Exp. molar ratio	1/1.96 (19.73 $_{vol}$%)	1/2.00 (28.22 $_{vol}$%)	1/2.01 (15.23 $_{vol}$%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$1.09 \cdot 10^{-6}$ (± 0.76 %)	$1.77 \cdot 10^{-6}$ (± 1.68 %)	$1.19 \cdot 10^{-5}$ (± 0.94 %)
$\rho_{c.;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$1.78 \cdot 10^{5}$ (± 4.25 %)	$5.39 \cdot 10^{7}$ (± 8.77 %)	$2.06 \cdot 10^{5}$ (± 5.68 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		
ε_r	Too conductive	2.26 (± 12.2 %)	Too conductive
$r + 1$	1.48 (± 2.46 %)	3.28 (± 2.22 %)	3.28 (± 3.72 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	Ballistic	$9.39 \cdot 10^{-6}$ (± 19.1 %)	$3.37 \cdot 10^{-3}$ (± 23 %)*
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{1/2}$)		$3.42 \cdot 10^{-3}$ (± 3.90 %)	$2.01 \cdot 10^{-4}$ (± 3.1 %)*

[0263]

[0264] **참조예 VI**

[0265] 참조예 VI는, 기상 증착을 위한 금속 착물로서의 비스무트(III) 트리스(퍼플루오로벤조에이트), 간단히 비(pfb)$_3$의 용도에 관한 것이다.

[0266] 비(pfb)$_3$의 합성은 반응식 1에 따라 실시되었다. 비(pfb)$_3$의 경우에 반응식 1에서 5개의 모든 잔기 R^A 내지 R^E는 각각 불소 원자이다.

[0267] 비(pfb)$_3$의 수득은 승화에 의한 정제 후에 원소 분석에 의해 증명되었다(측정값: 탄소 29.9(6)%; 계산값: 탄소 29.93%).

[0268] 비(pfb)$_3$으로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 19, 도 20 및 표 14, 표 15에 요약된다.

[0269] 표 14: 비(pfb)$_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약.

표 14

	(1:8)	(1:4)	(1:2)
Exp. molar ratio	1/8.08 (5.18 vol%)	1/3.98 (9.98 vol%)	1/1.97 (18.28 vol%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$9.81 \cdot 10^{-7}$ (± 1.62 %)	$2.65 \cdot 10^{-6}$ (± 1.73 %)	$6.06 \cdot 10^{-6}$ (± 1.28 %)
$\rho_{c,;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$4.27 \cdot 10^{6}$ (± 6.35 %)	$9.88 \cdot 10^{4}$ (± 3.41 %)	$8.26 \cdot 10^{3}$ (± 2.96 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		
ε_r	2.92 (± 4.86 %)	Too conductive	
$r + 1$	3.76 (± 4.99 %)	2.00 (± 2.34 %)	no TFLC
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	Ballistic		
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{-1/2}$)			

[0270]

[0271] 표 15: (1:2)비(pfb)$_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약.

표 15

	1-TNata	α-NPB	spiro-TTB
Exp. molar ratio	1/1.97 (18.28 vol%)	1/2.00 (26.38 vol%)	1/1.88 (14.90 vol%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$6.06 \cdot 10^{-6}$ (± 1.28 %)	$2.78 \cdot 10^{-6}$ (± 0.96 %)	$9.52 \cdot 10^{-5}$ (± 1.40 %)
$\rho_{c,;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$8.26 \cdot 10^{3}$ (± 2.96 %)	$1.37 \cdot 10^{8}$ (± 8.22 %)	$1.92 \cdot 10^{4}$ (± 3.24 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		
ε_r	Too conductive	2.43 (± 7.17 %)	Too conductive
$r + 1$	no TFLC	4.97 (± 2.34 %)	2.98 (± 1.77 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	Ballistic	$4.88 \cdot 10^{-5}$ (± 10.5 %)	Compliance
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{-1/2}$)		$1.14 \cdot 10^{-3}$ (± 0.84 %)	

[0272]

[0273] **참조예 VII**

[0274] 참조예 VII은, 기상 증착을 위한 금속 착물로서의 비스무트(III) 트리스(4-퍼플루오로톨루에이트), 간단히 비(4-pftl)$_3$의 용도에 관한 것이다.

[0275] 비(4-pftl)$_3$의 경우에 반응식 1에서 잔기 R^A, R^B, R^D 및 R^E는 각각 불소 원자이고, R^C는 CF_3- 기이다.

[0276] 비(4-pftl)$_3$의 수득은 승화에 의한 정제 후에 원소 분석에 의해 증명되었다(측정값: 탄소 30.0%; 계산값: 탄소 29.03%).

[0277] 비(4-pftl)$_3$으로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 21, 도 22 및 표 16, 표 17에 요약된다.

[0278] 표 16: 비(4-pftl)$_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약.

표 16

	(1:8)	(1:4)	(1:2)
Exp. molar ratio	1/8.10 (5.63 $_{vol.}$%)	1/4.02 (10.75 $_{vol.}$%)	1/1.97 (19.68 $_{vol.}$%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$1.07 \cdot 10^{-6}$ (± 0.81 %)	$2.62 \cdot 10^{-6}$ (± 0.89 %)	$4.13 \cdot 10^{-6}$ (± 1.20 %)
$\rho_{c.;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$9.30 \cdot 10^{5}$ (± 3.67 %)	$2.31 \cdot 10^{5}$ (± 3.03 %)	$3.83 \cdot 10^{4}$ (± 2.85 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		
ε_r	Too conductive		
$r + 1$	2.44 (± 29.0 %)	1.77 (± 2.86 %)	no TFLC
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	Ballistic		
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{-1/2}$)			

[0279]

[0280] 표 17: (1:2)비(4-pftl)$_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약.

표 17

	1-TNata	α-NPB	spiro-TTB
Exp. molar ratio	1/1.97 (19.68 $_{vol.}$%)	1/2.04 (27.82 $_{vol.}$%)	1/2.03 (15.13 $_{vol.}$%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$4.13 \cdot 10^{-6}$ (± 1.20 %)	$3.20 \cdot 10^{-6}$ (± 0.84 %)	$1.53 \cdot 10^{-4}$ (± 1.02 %)
$\rho_{c.;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$3.83 \cdot 10^{4}$ (± 2.85 %)	$3.41 \cdot 10^{6}$ (± 3.72 %)	$1.25 \cdot 10^{4}$ (± 3.93 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		
ε_r	Too conductive	2.10 (± 27.4 %)	//
$r + 1$	no TFLC	1.42 (± 2.07 %)	2.52 (± 2.27 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	Ballistic		Compliance
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{-1/2}$)			

[0281]

[0282] 아세테이트계 및 트리플루오로아세테이트계 리간드를 포함하는 종래의 다른 금속 착물들도 발명자에 의해 본 발명에 따른 방법에서 사용된 착물들과의 비교에 이용되었다:

[0283] **참조예 VIII**

[0284] 참조예 VIII은, 기상 증착을 위한 금속 착물로서 비스무트(III) 트리스(트리플루오로아세테이트), 간단히 비(tfa)$_3$의 용도에 관한 것이다. 제조는 문헌에 설명되어 있다(예컨대 Suzuki, H.; Matano, Y. Organobismut Chemistry, Elsevier 2001).

[0285] 비(tfa)$_3$으로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 23, 도 24 및 표 18, 표 19에 요약된다.

[0286] 표 18: 비(tfa)$_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약.

표 18

	(1:8)	(1:4)	(1:2)
Exp. molar ratio	1/8.24 (2.37 vol.%)	1/3.92 (4.85 vol.%)	1/1.97 (9.22 vol.%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$2.06 \cdot 10^{-6}$ (± 0.95 %)	$4.47 \cdot 10^{-6}$ (± 1.23 %)	$7.53 \cdot 10^{-6}$ (± 1.21 %)
$\rho_{c,;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$6.82 \cdot 10^{5}$ (± 3.31 %)	$2.10 \cdot 10^{4}$ (± 2.34 %)	$9.40 \cdot 10^{3}$ (± 2.50 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		
ε_r	Too conductive		
$r + 1$	2.45 (± 1.50 %)	no TFLC	no TFLC
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	After TFLC, the slope decreases to a limit near 3/2 (ballistic). Just before exponentially increasing (aging)		
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{1/2}$)			

[0287]

[0288] "After TFLC, the slope decreases to a limit near 3/2(ballistic)(TFLC 후, 기울기가 3/2 가까이의 한계까지 감소한다(탄도성))" 및 "Just before exponentially increasing(aging)(지수적으로 증가하기 직전(에이징))"은 전하 수송 레짐으로부터 다른 레짐으로의 이행을 의미한다.

[0289] 표 19: (1:2)비$(tfa)_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약.

표 19

	1-TNata	α-NPB	spiro-TTB
Exp. molar ratio	1/1.97 (9.22 vol.%)	1/1.96 (14.21 vol.%)	1/1.97 (7.05 vol.%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$7.53 \cdot 10^{-6}$ (± 1.21 %)	$3.97 \cdot 10^{-5}$ (± 0.94 %)	$2.28 \cdot 10^{-4}$ (± 0.79 %)
$\rho_{c,;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$9.40 \cdot 10^{3}$ (± 2.50 %)	$3.80 \cdot 10^{4}$ (± 2.13 %)	$1.05 \cdot 10^{4}$ (± 3.03 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25		
ε_r	Too conductive		
$r + 1$	no TFLC	2.50 (± 2.54 %)	2.58 (± 2.99 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	Ballistic	Aging	
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{1/2}$)			

[0290]

[0291] 데이터로부터, 비플루오르화 리간드로 도핑된 착물이, 플루오르화 리간드로 도핑된 착물보다 훨씬 우수하지 않은 것을 알 수 있다. 이러한 착물들도 다른 참조예처럼, 증착원의 적어도 하나의 벽과 충돌이 이루어지는 증착원에 적합하지 않다.

[0292] **참조예 IX**

[0293] 참조예 IX는, 기상 증착을 위한 금속 착물로서의 비스무트(III) 트리스(트리아세테이트), 간단히 비$(ac)_3$의 용도에 관한 것이다. 착물은 시중에서 구매 가능하다.

[0294] 비$(ac)_3$으로 도핑된 유기층의 전기적 특성은 도 25, 도 26 및 표 20, 표 21에 요약된다.

[0295] 표 20: 비$(ac)_3$으로 도핑된 1-TNata의 전기적 특성의 요약.

표 20

	(1:8)	(1:4)	(1:2)
Exp. molar ratio	1/8.16 (1.46 vol.%)	1/4.20 (2.80 vol.%)	1/2.03 (5.64 vol.%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$4.31 \cdot 10^{-7}$ (± 1.90 %)	$4.06 \cdot 10^{-7}$ (± 0.86 %)	$6.13 \cdot 10^{-7}$ (± 0.81 %)
$\rho_{c.;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	no ohmic contact	$8.41 \cdot 10^{8}$ (± 9.79 %)	$5.07 \cdot 10^{9}$ (± 9.63 %)
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	3.13 (± 100 %)	< 0.25	
ε_r	2.67 (± 37.3 %)	2.10 (± 10.4 %)	2.78 (± 6.88 %)
$r + 1$	9.87 (± 2.98 %)	5.70 (± 2.73 %)	7.31 (± 1.24 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	$2.81 \cdot 10^{-5}$ (± 42.0 %)	$5.12 \cdot 10^{-5}$ (± 15.1 %)	$4.46 \cdot 10^{-5}$ (± 11.8 %)
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{1/2}$)	$1.29 \cdot 10^{-3}$ (± 0.80 %)	$3.19 \cdot 10^{-4}$ (± 1.88 %)	$6.76 \cdot 10^{-4}$ (± 1.33 %)

[0296]

[0297] 표 21: (1:2)비(ac)$_3$으로 도핑된 매트릭스 물질 1-TNata, α-NPB 및 스피로-TTB의 전기적 특성의 요약.

표 21

	1-TNata	α-NPB	spiro-TTB
Exp. molar ratio	1/2.03 (5.64 vol.%)	1/1.99 (8.99 vol.%)	1/2.05 (4.23 vol.%)
σ_0 ($S \cdot cm^{-1}$)	$6.13 \cdot 10^{-7}$ (± 0.81 %)	$6.10 \cdot 10^{-10}$ (± 16.0 %)	$1.68 \cdot 10^{-7}$ (± 8.76 %)
$\rho_{c.;0}$ ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	$5.07 \cdot 10^{9}$ (± 9.63 %)	no ohmic contact	
E_{bi} ($kV \cdot cm^{-1}$)	< 0.25	16.3 (± 10.8 %)	18.4 (± 12.9 %)
ε_r	2.78 (± 6.88 %)	2.06 (± 5.58 %)	2.76 (± 4.44 %)
$r + 1$	7.31 (± 1.24 %)	11.9 (± 12.7 %)	13.0 (± 3.18 %)
μ_0 ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)	$4.46 \cdot 10^{-5}$ (± 11.8 %)	Trapping	
γ ($cm^{1/2} \cdot V^{1/2}$)	$6.76 \cdot 10^{-4}$ (± 1.33 %)		

[0298]

[0299] 전술한 다수의 실시예, 실시예 I, 실시예 II 및 대부분의 참조예는 충분한 도펀트 농도를 갖는다. 이러한 착물들로 도핑된 매트릭스 물질은 실시예 I 및 II의 경우와 다수의 참조예에서도 충분히 우수한 전도성을 나타낸다.

[0300] 착물 안정성, 특히 열 안정성과 관련해서 실시예 I 및 실시예 II의 금속 착물만으로도 증착원의 적어도 하나의 벽과 착물의 충돌이 이루어지는 증착원을 이용한 증착을 위한 까다로운 요구를 충족한다. 그와 달리 참조예들의 착물들 중 어떠한 착물도, 증착원의 벽들과 충돌하는 증착원을 이용해서 기상으로 증착될 수 있도록 하기 위한 충분한 안정성을 나타내지 않았다.

[0301] 예를 들어 실시예 I과 실시예 II의 착물들만이 선형 증착원을 이용해서 증착될 수 있고, 참조예의 착물들은 증착될 수 없다. 모든 착물들이 점증착원을 이용한 증착에 충분히 안정적이지만, 적어도 하나의 치환기 R^1을 포함하는 착물만이 높은 안정성 요구를 충족한다.

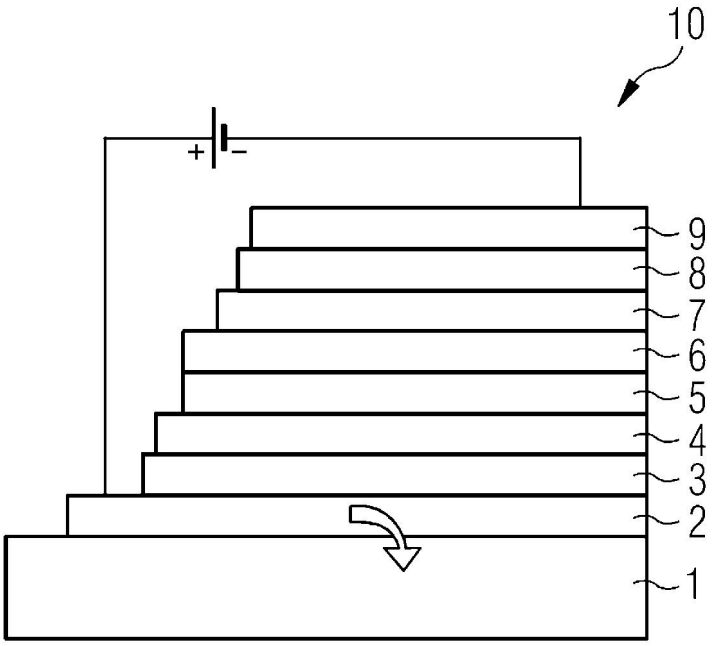
[0302] 전술한 구현들의 요소 및 특징들의 개별 조합들은 예시적인 것이다; 본 교시의, 인용된 문헌들과 함께 본 문헌에 포함된 다른 교시로의 교체 및 대체가 명백히 고려된다. 당업자는 본 발명의 사상과 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 여기에 설명된 변형, 변경 및 다른 구현도 실시할 수 있는 것을 파악하고 있다.

[0303] 따라서, 전술한 설명은 예시적인 것으로, 한정적인 것으로 파악해서는 안 된다. 청구항들에 사용된 단어 "포함한다"는 다른 요소 또는 단계들을 제외하는 것은 아니다. 부정관사 "하나"는 복수의 의미를 배제하는 것은 아니다. 서로 다른 청구항들에 특정 수단들이 인용되는 사실만으로는, 상기 수단들의 조합이 바람직하게 사용될 수 없다는 것을 의미하지 않는다. 본 발명의 범위는 하기의 청구범위 및 그 균등범위에 의해 정해진다.

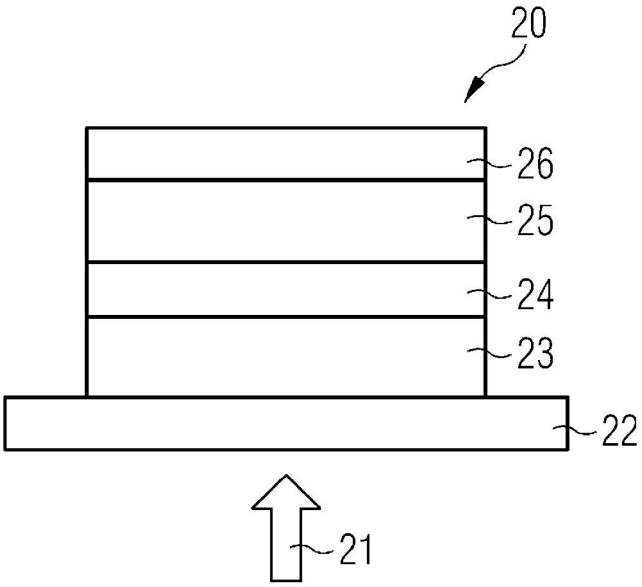
[0304] 본 특허 출원은 독일 특허 출원 102014114231.4의 우선권을 주장하고, 그 공개 내용은 여기에 참조로 포함된다.

도면

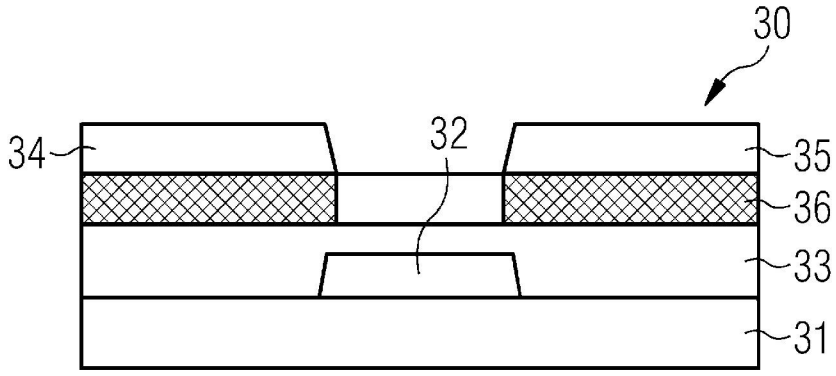
도면1



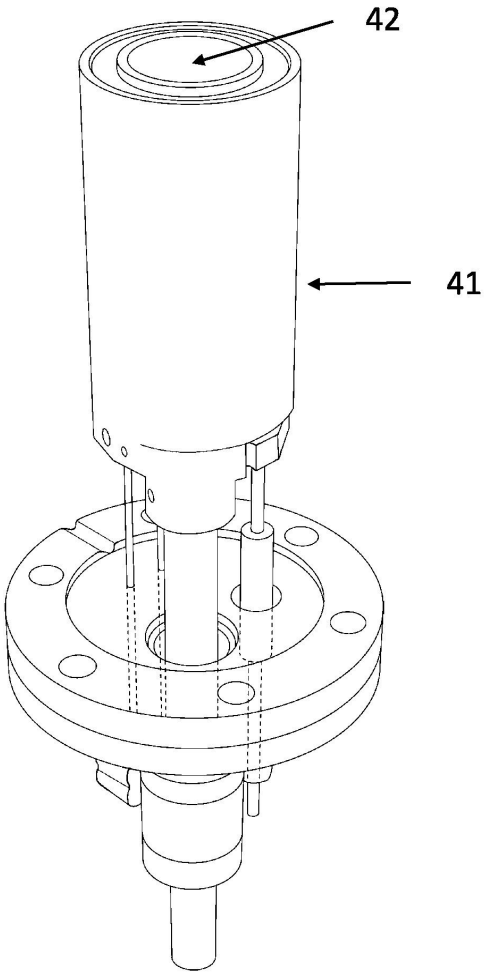
도면2



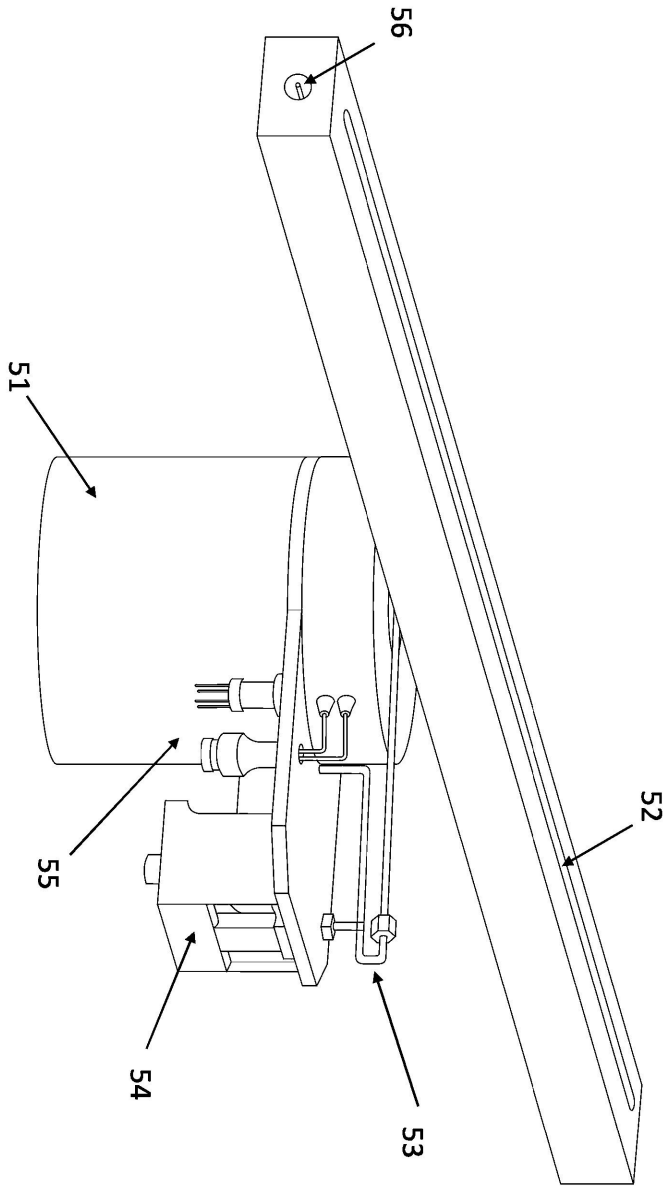
도면3



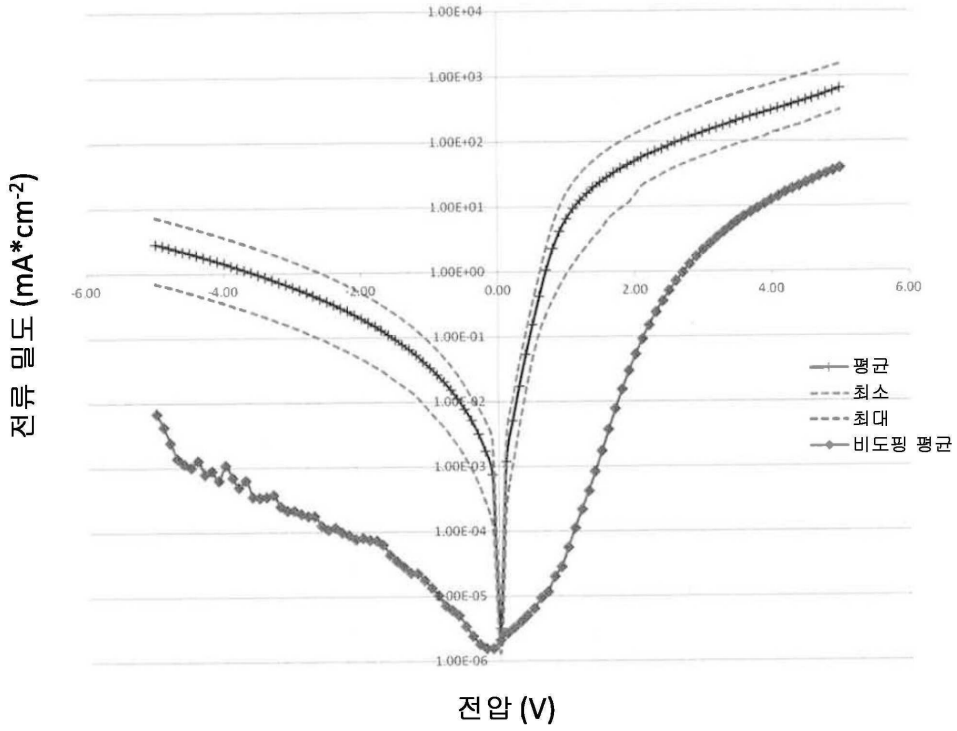
도면4



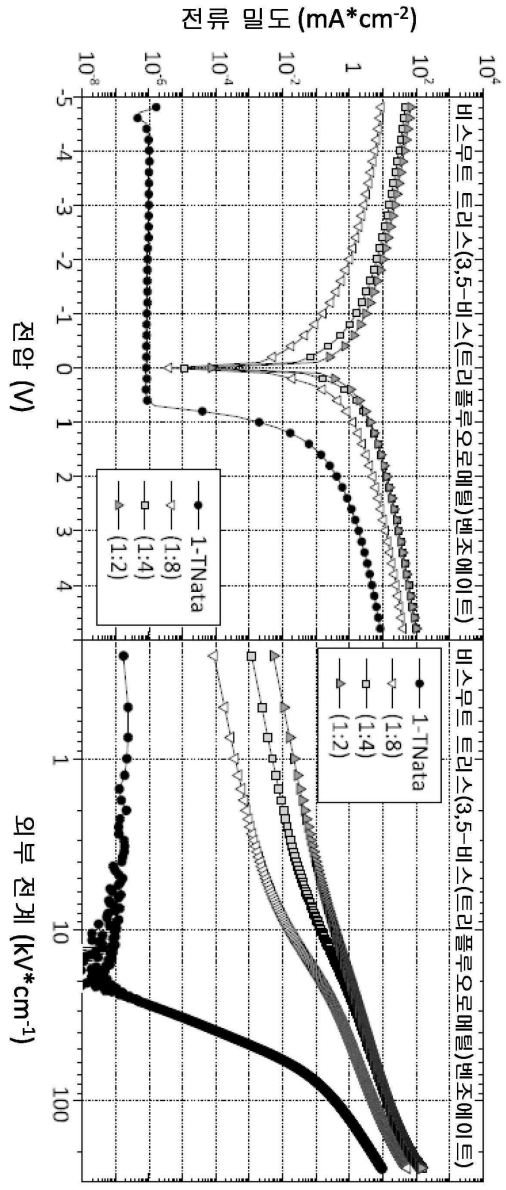
도면5



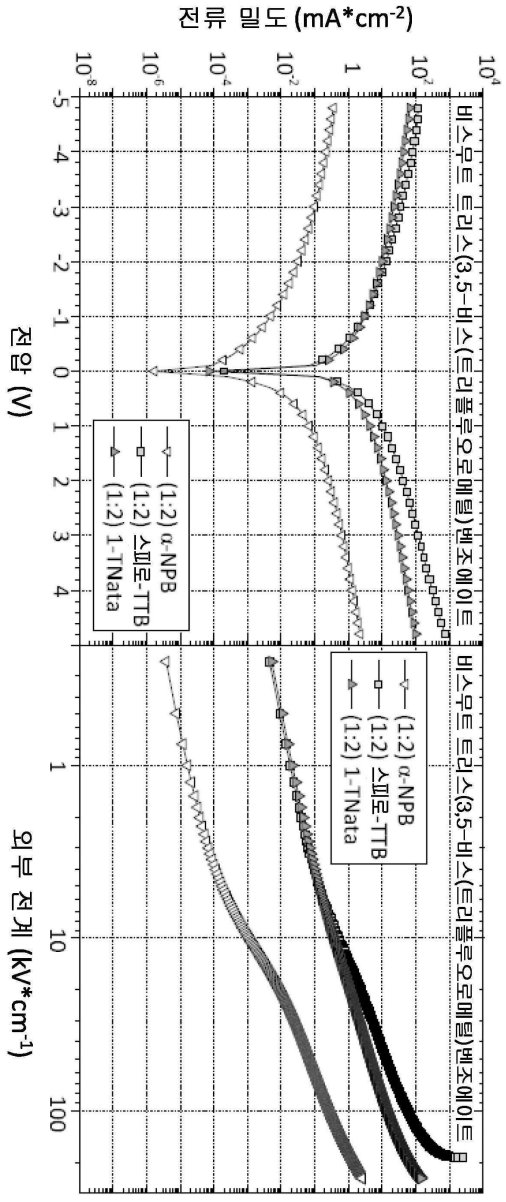
도면6


1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
1.00E+01
1.00E+00
1.00E-01
1.00E-02
1.00E-03
1.00E-04
1.00E-05
1.00E-06
-6.00
-4.00
-2.00
0.00
2.00
4.00
6.00
전류 밀도 (mA*cm-2)
전압 (V)
평균
최소
최대
비도핑 평균

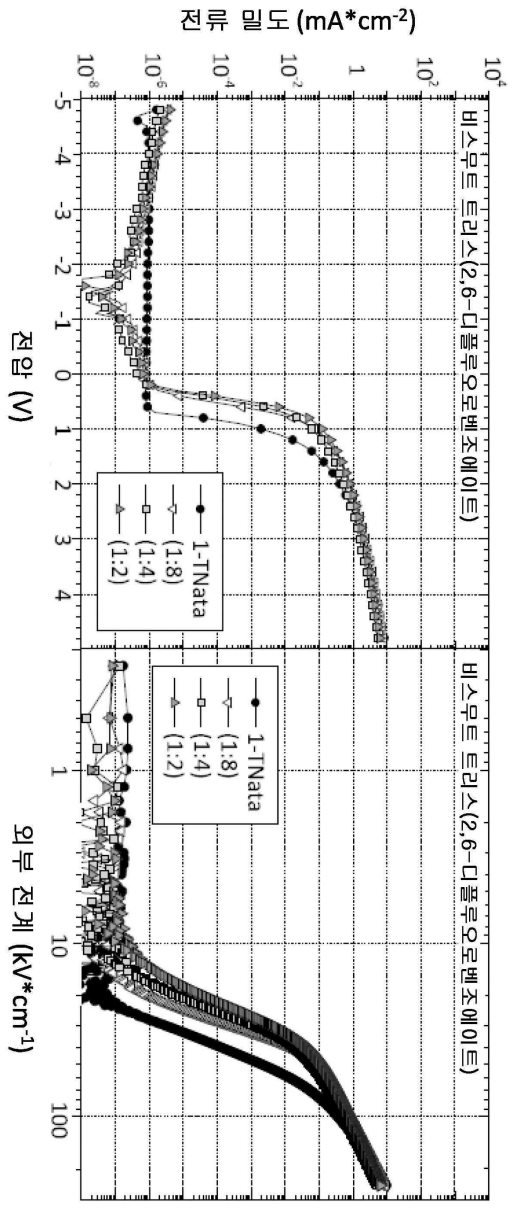
도면7


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(3,5-비스(트리플루오로메틸)벤조에이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

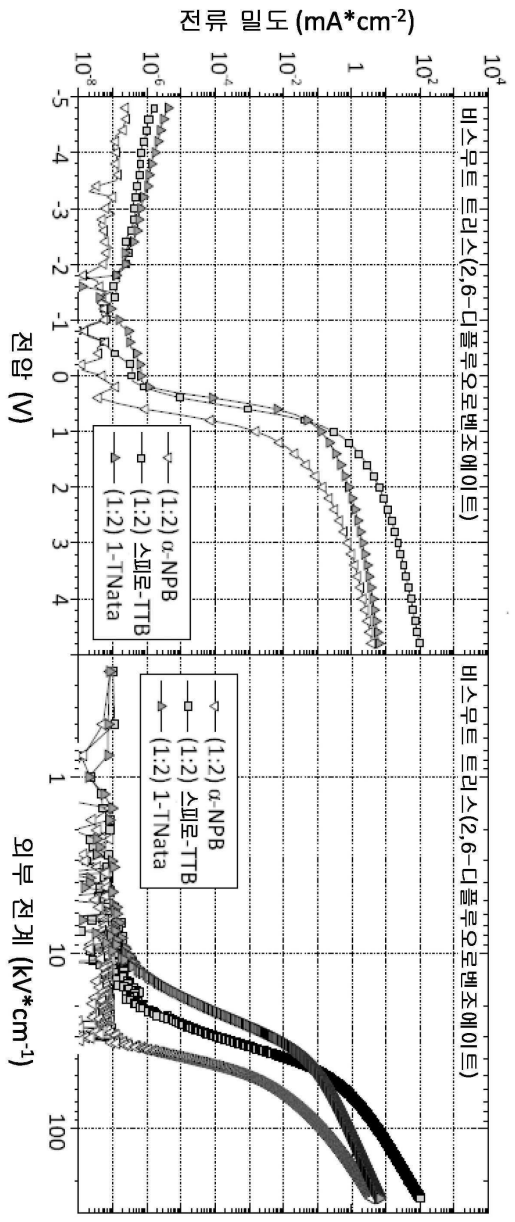
도면8


전류 밀도 (mA*cm-2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)
비스무트 트리스(3,5-비스(트리플루오로메틸)벤조에이트
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata

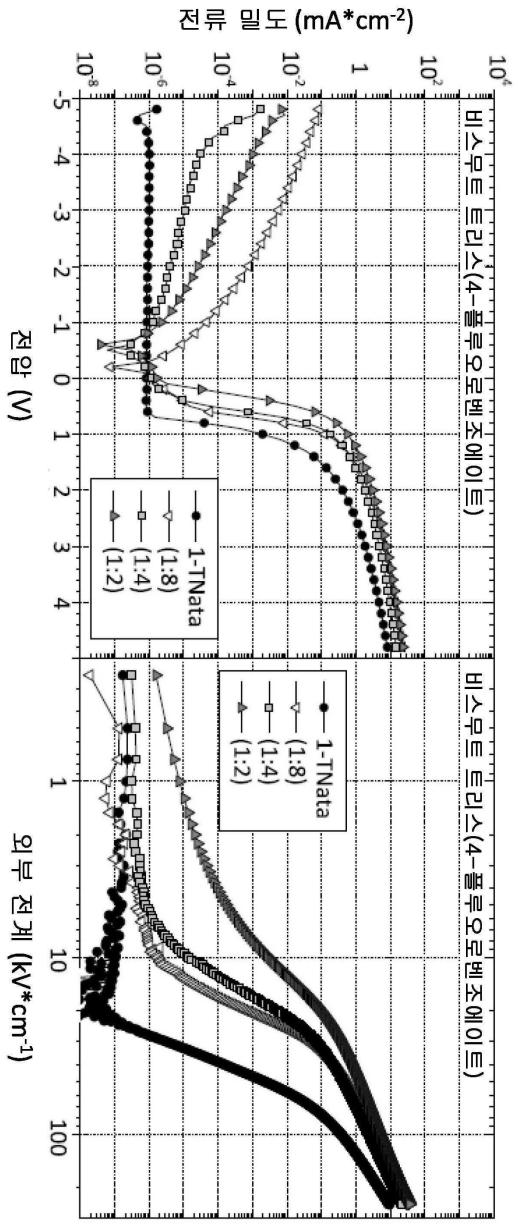
도면9


전류 밀도 (mA*cm-2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)
비스무트 트리스(2,6-디플루오로벤조에이트)
비스무트 트리스(2,6-디플루오로벤조에이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)

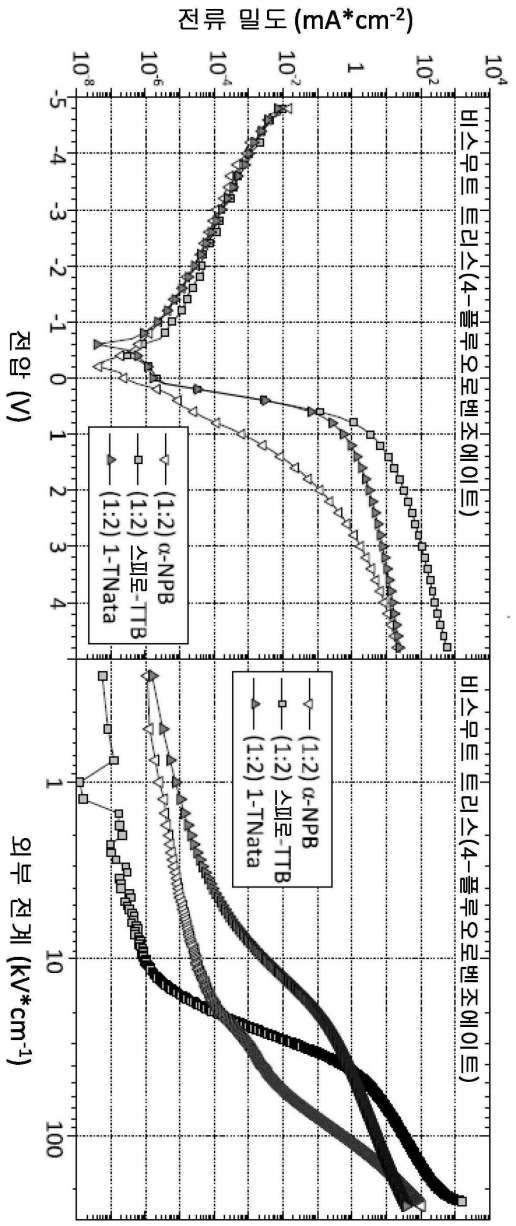
도면10


전류 밀도 (mA*cm-2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)
비스무트 트리스(2,6-디플루오로벤조에이트)
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata

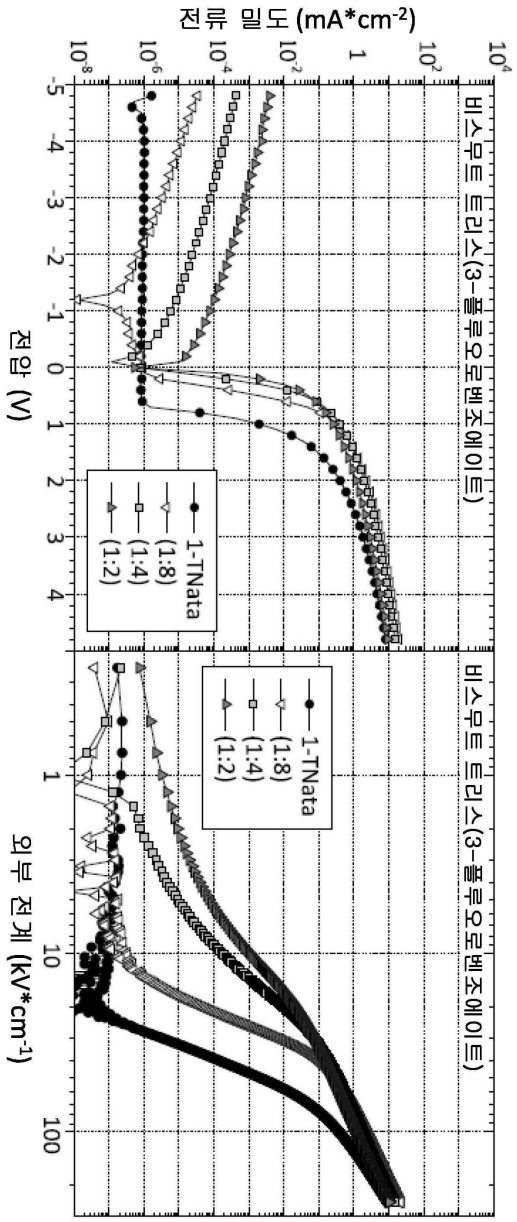
도면11


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(4-플루오로벤조에이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

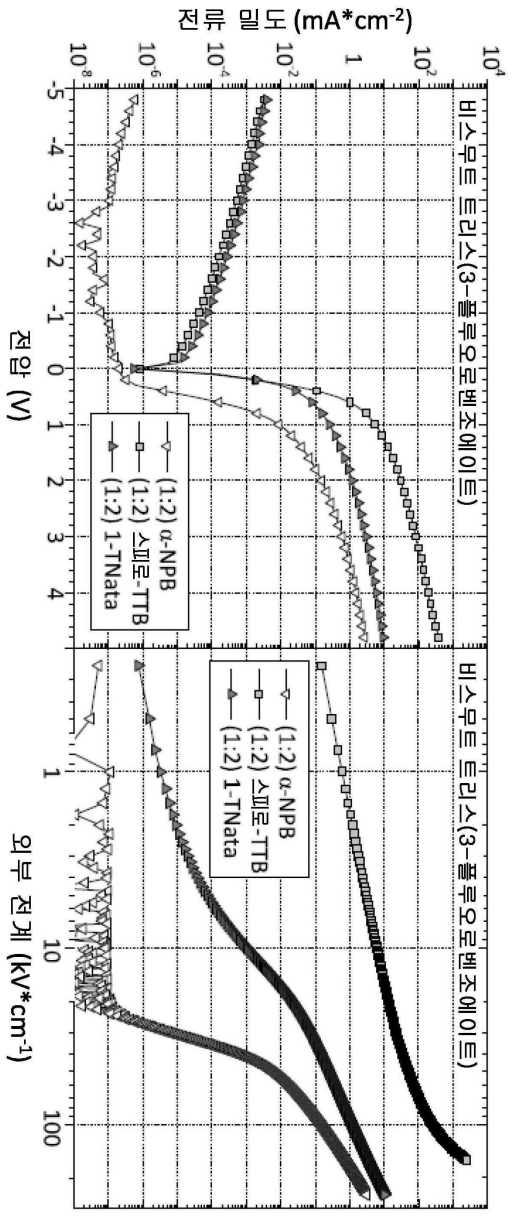
도면12


전류 밀도 (mA*cm-2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)
비스무트 트리스(4-플루오로벤조에이트)
비스무트 트리스(4-플루오로벤조에이트)
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata

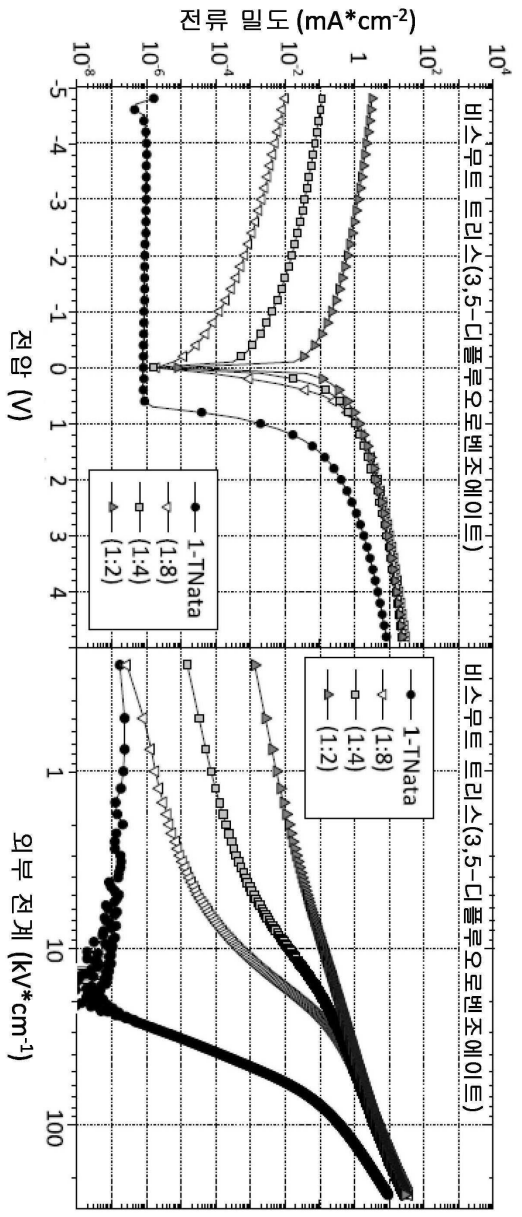
도면13


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(3-플루오로벤조에이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

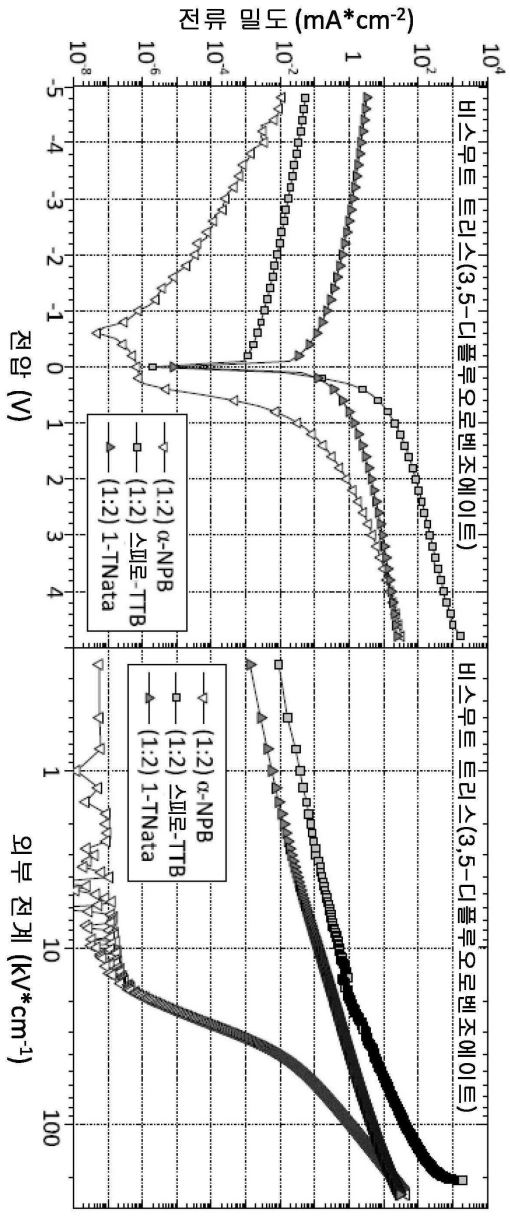
도면14


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(3-플루오로벤조에이트)
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

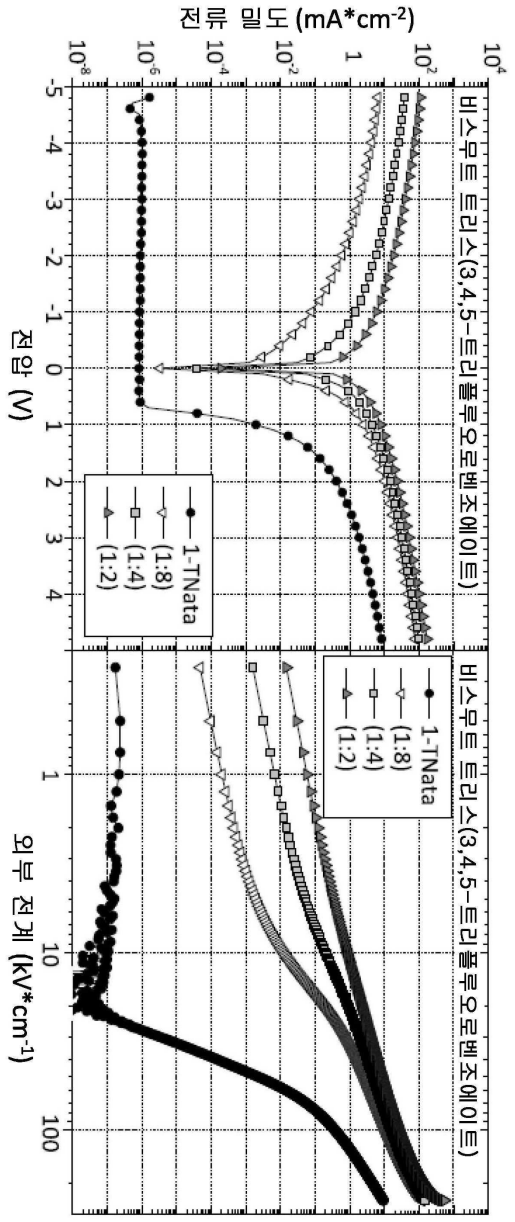
도면15


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(3,5-디플루오로벤조에이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

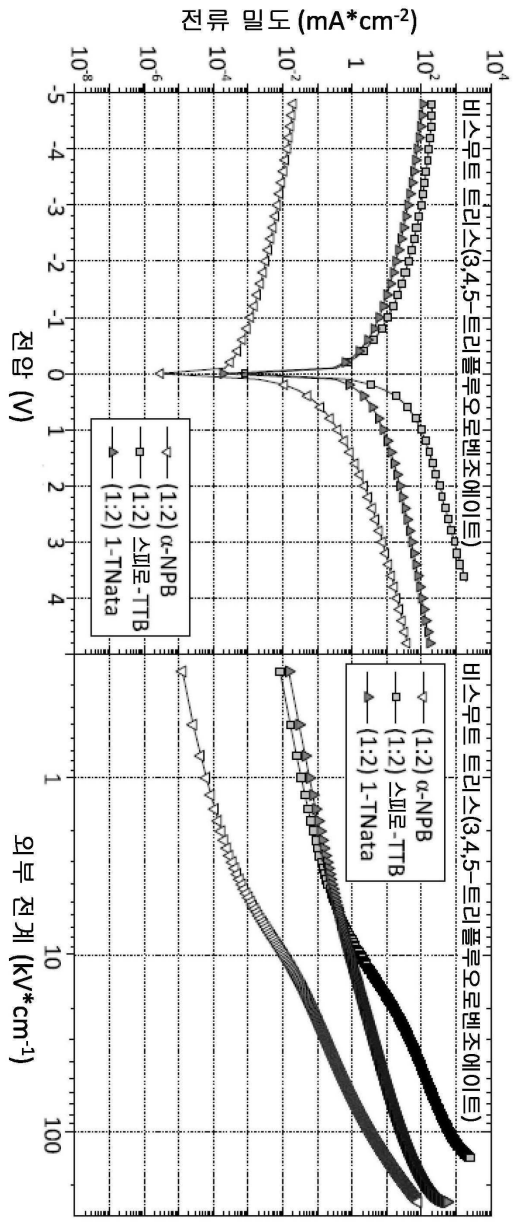
도면16


전류 밀도 (mA*cm-2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)
비스무트 트리스(3,5-디플루오로벤조에이트)
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata

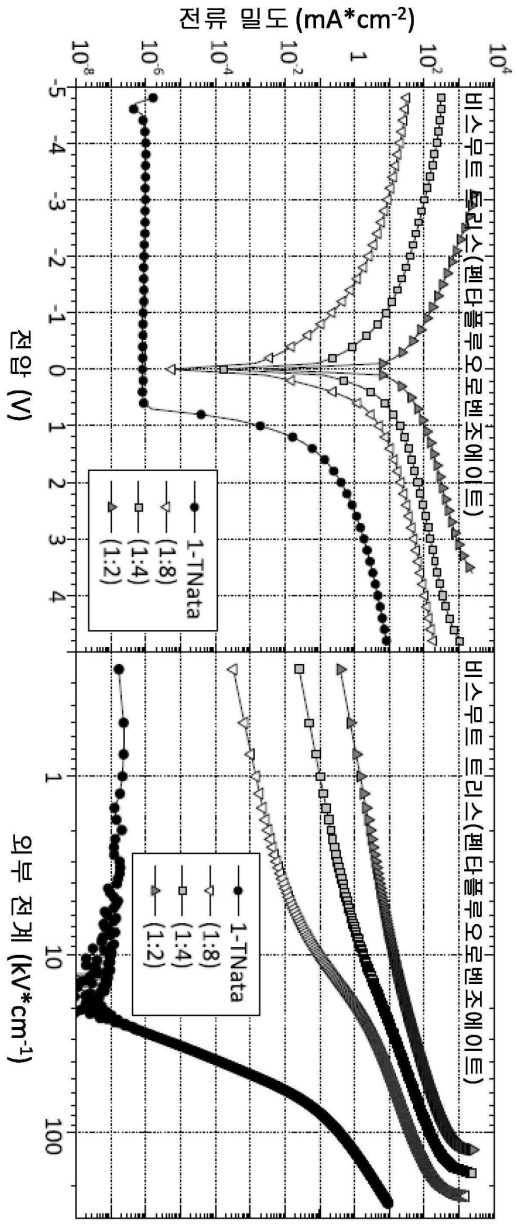
도면17


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(3,4,5-트리플루오로벤조에이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

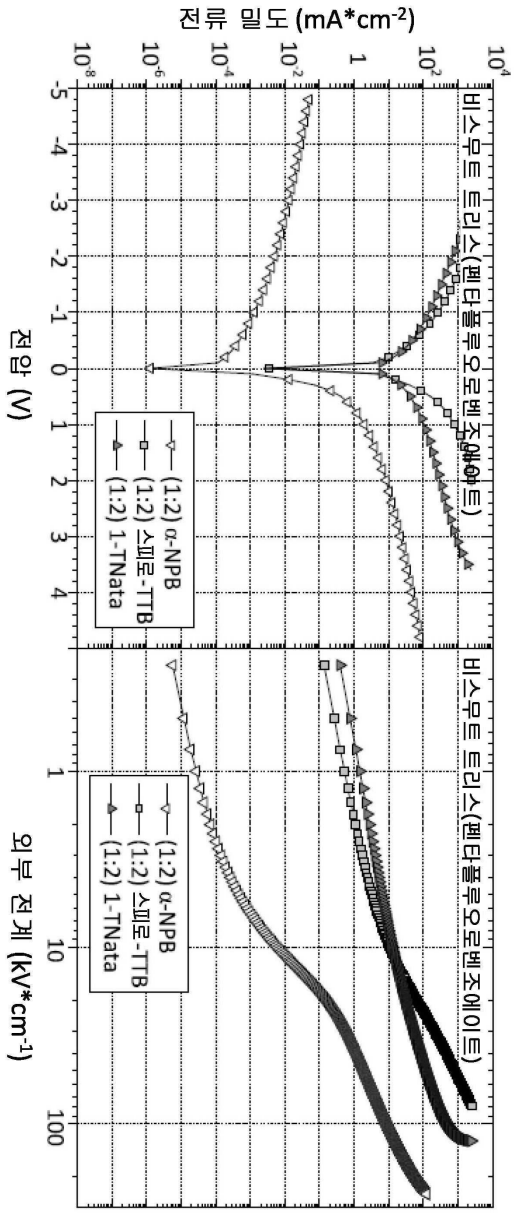
도면18


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(3,4,5-트리플루오로벤조에이트)
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

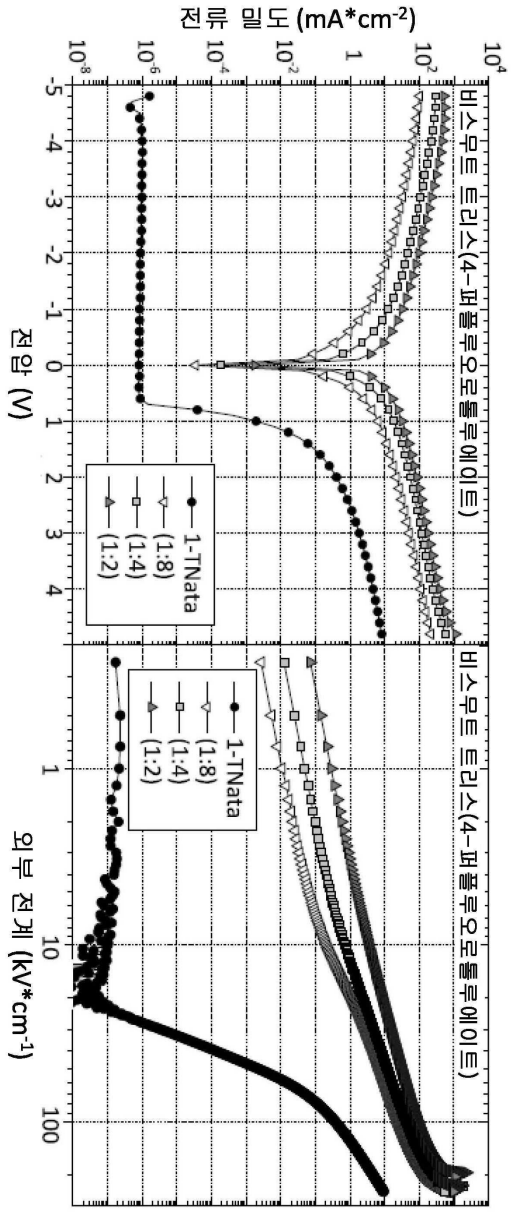
도면19


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(펜타플루오로벤조에이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

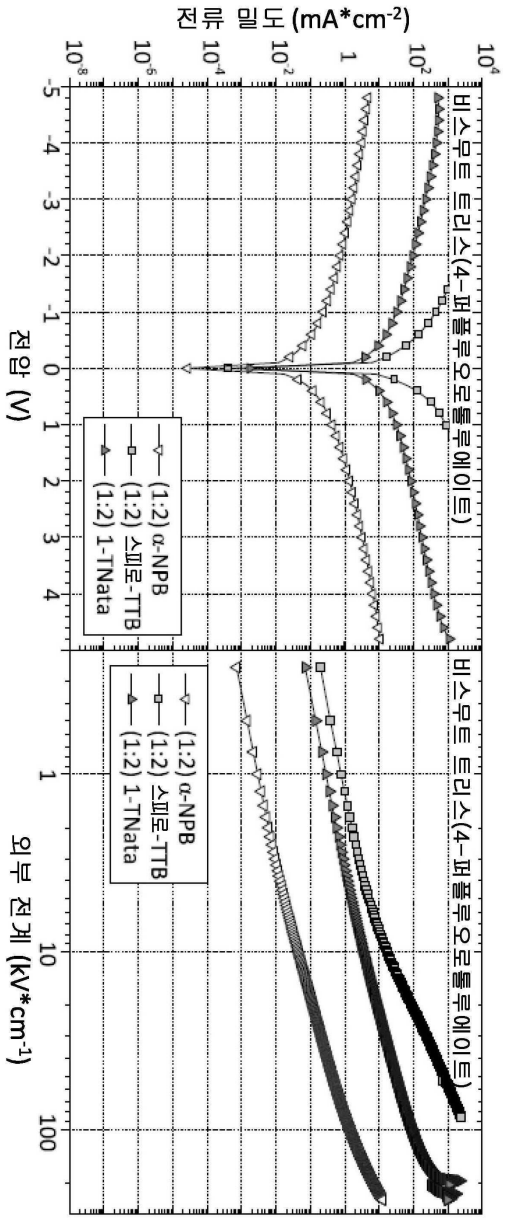
도면20


전류 밀도 (mA*cm-2)
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)
비스유트 트리스(펜타플루오로벤조에이트)
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata

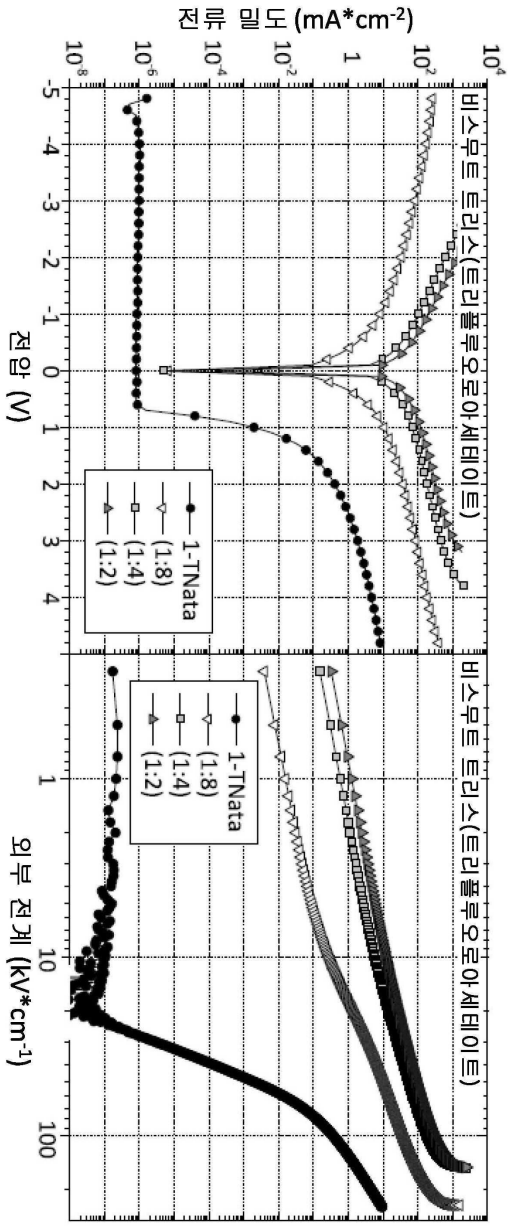
도면21


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(4-펜틀루오로틀루에이트)
전압 (V)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
비스무트 트리스(4-펜틀루오로틀루에이트)
외부 전계 (kV*cm-1)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)

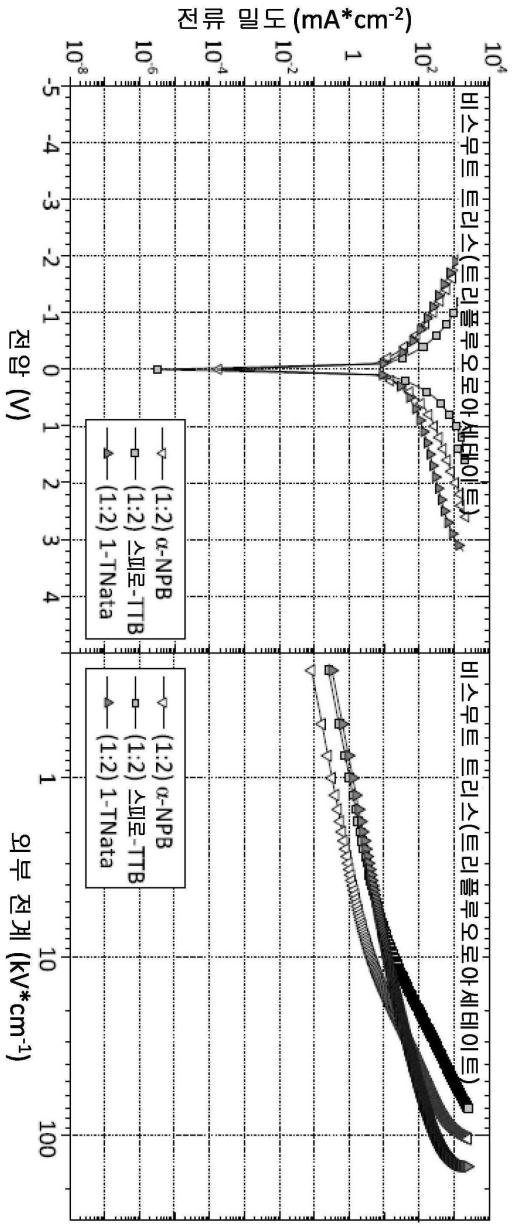
도면22


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(4-퍼플루오로톨루에이트)
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

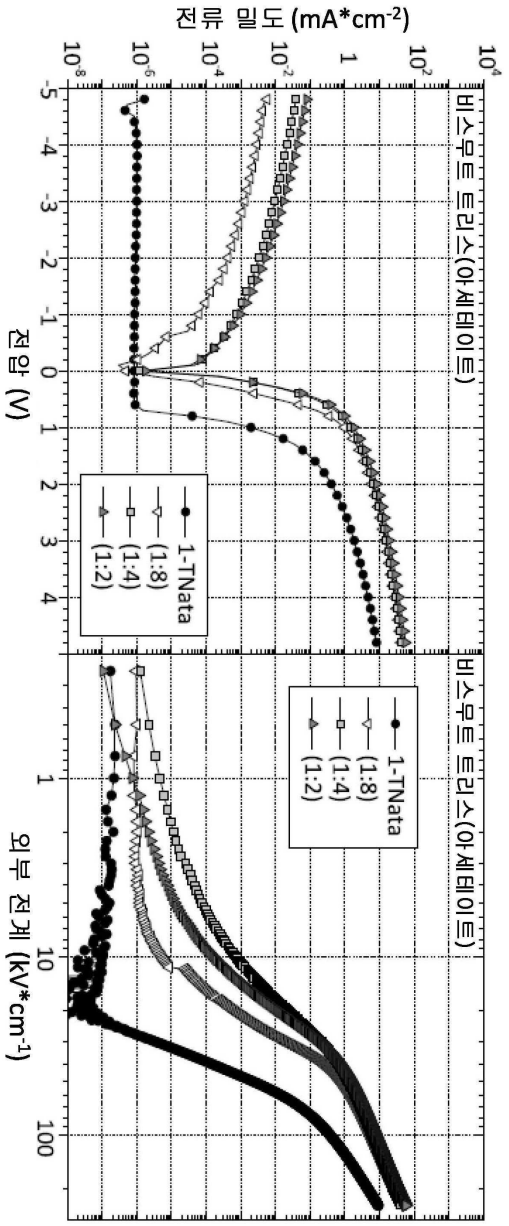
도면23


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(트리플루오로아세테이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
전압 (V)
비스무트 트리스(트리플루오로아세테이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
외부 전계 (kV*cm-1)

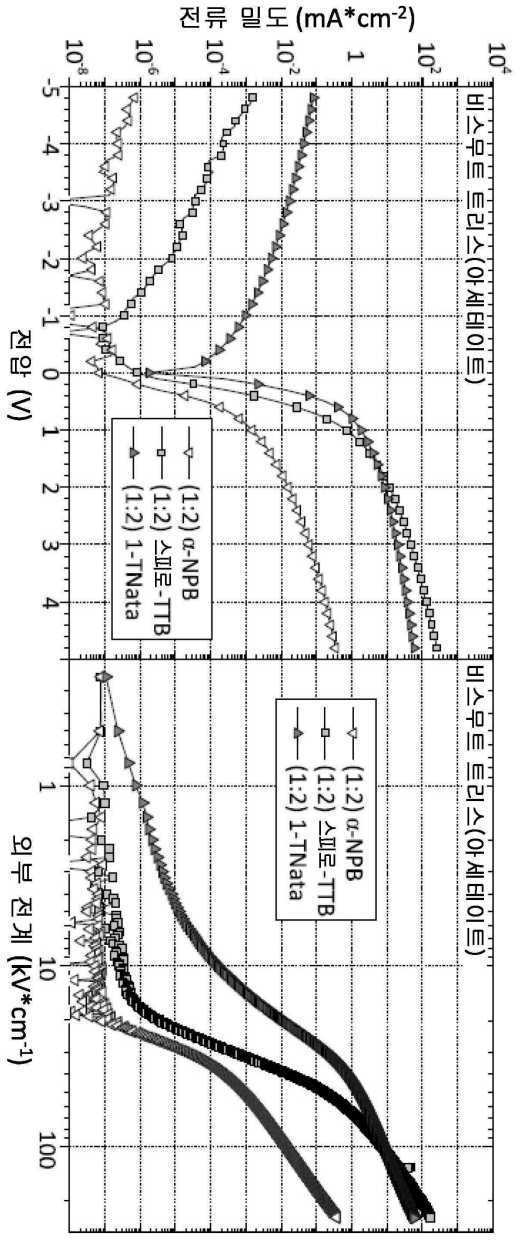
도면24


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(트리플루오로아세테이트)
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)

도면25


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(아세테이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
전압 (V)
비스무트 트리스(아세테이트)
1-TNata
(1:8)
(1:4)
(1:2)
외부 전계 (kV*cm-1)

도면26


전류 밀도 (mA*cm-2)
비스무트 트리스(아세테이트)
(1:2) α-NPB
(1:2) 스피로-TTB
(1:2) 1-TNata
전압 (V)
외부 전계 (kV*cm-1)